

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет»
Институт математики, информатики и информационных технологий
Кафедра высшей математики

Прикладное моделирование случайных процессов с применением персонального компьютера

Выпускная квалификационная работа

Квалификационная работа
допущена к защите
Зав. кафедрой

дата

подпись

Исполнитель:
Пономарев Николай
Олегович,
обучающийся БП-41 группы

подпись

Руководитель ОПОП:

подпись

Научный руководитель:
Бодряков В.Ю.,
д.ф.-м.н., зав. кафедрой
высшей математики

подпись

Екатеринбург 2016

Оглавление

Введение	3
Глава I. Основные понятия и методы статистической обработки информации. Описание объектов исследования.....	9
1.1. Инструменты и методы статистической обработки данных	9
1.2. Теплоемкость и коэффициент теплового расширения твердых тел	27
Глава II. Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам галогенидов щелочных металлов.....	35
2.1. Описание процесса построения корреляционной модели на примере хлорида рубидия	35
2.2. Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам хлорида рубидия	36
2.3. Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по теплоемкости и тепловому расширению галогенидов рубидия: RbBr, RbI.....	42
Заключение.....	49
Библиографический список.....	51
Приложение 1	55
Приложение 2	57
Приложение 3	59
Приложение 4	61
Приложение 5	64
Приложение 6	65
Приложение 7	67
Приложение 8	68

Введение

Обработка статистических данных уже давно применяется в самых разнообразных видах человеческой деятельности. Вообще говоря, трудно назвать ту сферу, в которой она бы не использовалась. Это связано с тем, что в любой сфере человеческой деятельности, так или иначе какие-то данные необходимо систематизировать, анализировать, сортировать, чтобы по полученным данным строить модели, на основании результатов которых, можно принимать управленческие решения. Например, в экономике весьма важны модели поведения валюты, потому что по результатам именно этих моделей целые государства выстраивают валютную политику. Поэтому знания статистического анализа являются весьма ценными для специалистов, которые будут заняты обработкой и моделированием статистической информации

Всесторонний и глубокий анализ информации статистических данных, предполагает использование различных специальных методов, важное место среди которых занимает корреляционный и регрессионный анализы обработки статистических данных.

Основными задачами корреляционного анализа являются оценка силы связи и проверка статистических гипотез о наличии и силе корреляционной связи. Не все факторы, влияющие на какие – либо процессы или события, являются случайными величинами, поэтому при анализе таких процессов обычно рассматриваются связи между случайными и неслучайными величинами. Такие связи называются регрессионными, а метод математической статистики, их изучающий, называется регрессионным анализом.

В настоящей работе выполнен корреляционный анализ коэффициента теплового расширения и теплоемкости галогенидов рубидия.

Согласно профильному ФГОС ВО бакалавр по направлению подготовки «01.03.02 – Прикладная математика и информатика» должен

решать следующие профессиональные задачи в соответствии с видами профессиональной деятельности [1]:

1. Проектная и производственно-технологическая деятельность:

- исследование математических методов моделирования информационных и имитационных моделей по тематике выполняемых научно-исследовательских прикладных задач или опытно-конструкторских работ;
- исследование автоматизированных систем и средств обработки информации, средств администрирования и методов управления безопасностью компьютерных сетей;
- изучение элементов проектирования сверхбольших интегральных схем, моделирование и разработка математического обеспечения оптических или квантовых элементов для компьютеров нового поколения;
- разработка программного и информационного обеспечения компьютерных сетей, автоматизированных систем вычислительных комплексов, сервисов, операционных систем и распределенных баз данных;
- разработка и исследование алгоритмов, вычислительных моделей и моделей данных для реализации элементов новых (или известных) сервисов систем информационных технологий;
- разработка архитектуры, алгоритмических и программных решений системного и прикладного программного обеспечения;
- изучение языков программирования, алгоритмов, библиотек и пакетов программ, продуктов системного и прикладного программного обеспечения;
- изучение и разработка систем цифровой обработки изображений, средств компьютерной графики, мультимедиа и автоматизированного проектирования;

- развитие и использование инструментальных средств, автоматизированных систем в научной и практической деятельности;

2. Научная и научно-исследовательская деятельность:

- изучение новых научных результатов, научной литературы или научно-исследовательских проектов в соответствии с профилем объекта профессиональной деятельности;
- применение наукоемких технологий и пакетов программ для решения прикладных задач в области физики, химии, биологии, экономики, медицины, экологии и др.;
- изучение информационных систем методами математического прогнозирования и системного анализа;
- изучение больших систем современными методами высокопроизводительных вычислительных технологий, применение современных супер – компьютеров в проводимых исследованиях;
- исследование и разработка математических моделей, алгоритмов, методов, программного обеспечения, инструментальных средств по тематике проводимых научно-исследовательских проектов [1].

Как видно из списка профессиональных задач выпускника по направлению подготовки «01.03.02-Прикладная математика и информатика», значимую роль играют знания в области анализа данных, поэтому данная работа носит прикладной характер, поскольку отвечает требованиям ФГОС.

Федеральный государственный стандарт высшего профессионального образования (ФГОС ВО) по направлению «01.03.02 – Прикладная математика и информатика» [1] регламентирует в пп. 5.1, 5.2 общепрофессиональные и профессиональные компетенции, которыми должен обладать выпускник. В том числе компетенции, формирующиеся при написании данной выпускной квалификационной работы:

- способность демонстрации общенаучных базовых знаний естественных наук, математики и информатики, понимание основных фактов,

концепций, принципов теорий, связанных с прикладной математикой и информатикой (ОПК-1);

- способность приобретать новые научные и профессиональные знания, используя современные образовательные и информационные технологии (ОПК-2);
- способность понимать и применять в исследовательской и прикладной деятельности современный математический аппарат (ПК-2);
- способность критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости вид и характер своей профессиональной деятельности (ПК-3).
- способность в составе научно-исследовательского и производственного коллектива решать задачи профессиональной деятельности (ПК-4).

Целью выпускной квалификационной работы является формирование и развитие указанных и других общепрофессиональных и профессиональных компетенций.

Объектом исследования является формирование компетенций выпускника в области интеллектуального анализа данных.

Предметом исследования является процесс поиска, обработки и анализа статистических данных на примере данных по термодинамическим свойствам галогенидов рубидия (RbCl , RbBr , RbI).

Актуальность работы обусловлена необходимостью установления количественно достоверных и при этом взаимосогласованных значений термодинамических свойств твердых тел.

В выпускной квалификационной работе (ВКР) широко используются такие методы статистического исследования как: анализ первичных данных (обработка первичной информации по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения), корреляционный анализ (установление зависимости между теплоемкостью и коэффициентом теплового расширения), кусочно-

линейная аппроксимация (характер этой зависимости), усреднение данных, построение линии тренда и др.

В процессе написания ВКР был проведен анализ собранных первичных данных по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения галогенидов рубидия (RbCl, RbBr, RbI), установлена корреляционная зависимость между этими величинами, а так же описан характер этой зависимости.

Для достижения цели ВКР решались следующие **задачи**:

1. Освоение математических инструментов для обработки и анализа статистических данных.
2. Освоение компьютерных средств для поиска, обработки и анализа статистических данных (пакеты MS Word, MS Excel, GetData Graph Digitizer).
3. Освоение математической модели исследуемого явления, порождающего статистические данные для анализа (термодинамическая модель формирования теплоемкости и коэффициента теплового расширения твердого тела).
4. Оценка практической значимости исследуемых свойств для создания новых материалов и устройств.
5. Поиск и предварительный анализ первичных данных исследований (температурные зависимости теплоемкости и коэффициента теплового расширения RbCl, RbI, RbBr). Фиксация результатов поиска в файлах MS Word и MS Excel.
6. Углубленный статистический анализ первичных данных (построение усредняющего тренда, сглаживание, корреляционный анализ, прогнозирование).
7. Формирование содержательных выводов по результатам обработки и анализа данных.

Структура дипломной работы обусловлена предметом, целью и задачами исследования.

Работа изложена на 68 стр. машинописного текста и состоит из Введения, двух Глав, Заключение, Библиографического списка и 8 Приложений. Введение раскрывает актуальность, определяет степень научной разработки темы, цель исследования, раскрывает теоретическую и практическую значимость работы. В Главе I « Основные понятия и методы статистической обработки информации. Описание объектов исследования» описаны инструменты и методы статистической обработки данных, определены понятия теплоемкости и коэффициента теплового расширения твердых тел. В Главе II «Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам галогенидов щелочных металлов» описан процесс построения корреляционной модели на примере RbCl . Построена корреляционная модель и определена процедура статистического анализа данных по термодинамическим свойствам RbCl ; построены основы корреляционной модели и проведен статистический анализ данных по теплоемкости и тепловому расширению «тяжелых» галогенидов рубидия: RbBr , RbI . В Заключении подводятся итоги исследования, формируются окончательные выводы по рассматриваемой теме. Библиографический список включает 43 первоисточника. В Приложениях таблицы с первичными данными по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения изученных галогенидов рубидия, а также результаты расчетов автора.

Глава I. Основные понятия и методы статистической обработки информации. Описание объектов исследования

1.1. Инструменты и методы статистической обработки данных

При необходимости анализа множественных статистических данных применяют различные методы количественной обработки информации [2–5]; их принято подразделять на две группы: **первичные и вторичные**.

При помощи **первичных** методов статистической обработки данных исследователь упорядочивает информацию об объекте и предмете изучения. На этой стадии первоначальные данные группируются по тем или иным критериям, заносятся в сводные таблицы. В этой работе данные по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения были сгруппированы по температурному признаку, приведены к единой системе единиц (системе СИ). Такая таблица из первично обработанных данных дает исследователю первые предположения о характере всей совокупности данных в целом: однородности и неоднородности, компактности и разбросанности и т.д. Если представить эту информацию в наглядной форме (например, в виде графика), то она дает первоначальные сведения об их распределении и формируемом трендовом поведении соответствующего свойства.

Основными методами первичного статистического анализа являются: вычисление мер центральной тенденции (медиана, мода), и мер разброса (изменчивости) данных – дисперсия, среднеквадратическое отклонение и др.

Первичная статистическая обработка всей совокупности эмпирических данных дает исследователю возможность построить первичную модель и на основе анализа этой модели ответить на два главных вопроса: 1) какие значения являются характеристическими для данной выборки, а какими можно пренебречь; 2) велик ли разброс данных относительно этого характерного значения, т. е. какова «размытость» данных. Для того, чтобы решить первый вопрос вычисляются меры центральной тенденции (мода, медиана и д.р.), для решения второго – меры изменчивости (или разброса) данных (дисперсия, среднеквадратическое отклонение).

Меры центральной тенденции – это статистические показатели, вокруг которых группируются остальные данные. Данные величины являются обобщением всей выборки статистических данных, которое не только позволяет судить по ним обо всей выборке в целом, но и дает возможность сравнивать разные выборки, разные серии между собой. Основными мерами центральной тенденции в первичной обработке статистической информации являются: выборочное среднее, медиана.

Выборочным средним x_B называют среднее арифметическое значение признака выборочной совокупности объема n [2]:

$$x_B = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n$$

Медиана Me – это варианта, которая делит вариационный ряд на две части, равные по числу вариантов. Если число вариантов нечетно, т.е. $n = 2k + 1$, то $Me = x_{k+1}$; при четном $n = 2k$ медиана $Me = (x_k + x_{k+1})/2$. Например, для ряда 1 2 5 8 9 медиана равна 5; для ряда 1 2 5 6 9 6 медиана равна $(5 + 6)/2 = 5,5$. **Мода** Mo – это варианта, которая имеет наибольшую частоту. Например, для вариационного ряда

Варианта 1 4 7 9

Частота 5 1 20 6

мода равна 7.

Если все варианты в совокупности встречаются одинаково часто, то говорят, что моды нет. Если два соседних значения имеют одинаковую частоту и больше частоты всех остальных значений в выборке, мода есть среднее этих двух значений. Если то же самое относится к двум несмежным значениям, то существует две моды, а группа оценок является бимодальной.

Как правило, выборочное среднее применяется при стремлении к наибольшей точности в определении центральной тенденции. Медиана вычисляется в том случае, если в совокупности есть «нетипичные» данные, которые существенно влияют на среднее. Мода используется в ситуациях, когда не нужна высокая точность, но важна быстрота определения меры центральной тенденции. Вычисление этих трех показателей производится

также для оценки распределения данных. Если распределение компактно (типа нормального), то значения выборочного среднего, медианы и моды либо равны, либо близки к таковым.

Меры разброса (изменчивости) – это статистические показатели, которые характеризуют различия между отдельными значениями генеральной совокупности. Они позволяют делать выводы о степени однородности (неоднородности) полученного множества, его компактности, а косвенно и о надежности полученных данных, а значит и вытекающих из них результатов.

Размах R – это разность между наибольшей и наименьшей вариантами:

$$R = x_{\max} - x_{\min}.$$

Например, для ряда 3 4 5 6 7 8 размах равен $8 - 3 = 5$. Размах является простейшей характеристикой вариационного ряда.

Среднее отклонение θ – это среднее арифметическое абсолютных отклонений.

$$\theta = \frac{\sum d}{n},$$

где $d_i = |x_i - x_{\text{в}}|$, $x_{\text{в}}$ – среднее выборки, X – конкретное значение, n – объем выборки. [2]

Множество всех конкретных отклонений берется по абсолютной величине потому, что эта величина характеризует изменчивость данных, и если не брать ее по модулю, то сумма всех конкретных отклонений будет равна нулю, и мы не получим информации об их изменчивости. Среднее отклонение служит для характеристики рассеяния вариационного ряда

Дисперсия D характеризует отклонение от средней выборочной величины в данной выборке. Вычисление дисперсии позволяет избежать нулевой суммы конкретных разниц отклонений ($d_i = x_i - x_{\text{в}}$) не через их абсолютные величины, а через их возведение в квадрат:

$$D = \frac{\sum d^2}{n-1}$$

Среднеквадратическое (стандартное) отклонение (СКО) σ . При вычислении дисперсии, отдельные отклонения были возведены в квадрат, поэтому полученная величина оказывается далекой от первоначальных отклонений и не дает о них наглядного представления, что может привести к ошибкам при вычислении средних отклонений. Чтобы этого избежать и получить характеристику, сопоставимую со средним отклонением, проделывают обратную математическую операцию – из дисперсии извлекают квадратный корень. Его положительное значение и принимается за меру изменчивости, именуемую среднеквадратическим, или стандартным, отклонением (СКО):

$$\sigma = \sqrt{D} \approx \sqrt{\frac{\sum d^2}{n}} - \text{для больших выборок } (n > 30);$$

$$\sigma = \sqrt{D} \approx \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} - \text{для малых выборок } (n < 30).$$

С помощью **вторичных методов** статистической обработки экспериментальных данных непосредственно проверяются, доказываются или опровергаются гипотезы, связанные с экспериментом. Эти методы, как правило, сложнее, чем методы первичной статистической обработки, и требуют от исследователя хорошей подготовки в области высшей математики, теории вероятностей и статистики. К числу наиболее употребимых методов вторичной обработки информации можно отнести корреляционный (регрессионный) анализ, проверку статистических гипотез о виде или числовых значениях параметров распределений и др.

Регрессионное исчисление – это метод математической статистики, который позволяет свести частные, разрозненные данные первичной обработки информации, к некоторому линейному графику, приблизительно отражающему внутреннюю взаимосвязь этих данных, и получить возможность по значению одной из переменных приблизительно оценивать вероятное значение другой переменной.

Поскольку исследование в этой работе будет производиться над большим числом данных, то для лучшего пояснения понятия **регрессии**, необходимо ввести определение стохастической закономерности. Закономерности, проявляющиеся только при большом числе единиц совокупности и только в массовом процессе, называют **стохастическими** (вероятностными).

При стохастической закономерности для заданных значений зависимой (объясняемой) переменной можно указать ряд значений объясняющей переменной, случайно рассеянных в интервале. Каждому фиксированному значению аргумента соответствует определенное статистическое распределение значений функции. Это обуславливается тем, что зависимая переменная, кроме выделенной переменной, подвержена влиянию ряда неконтролируемых или неучтенных факторов, а также тем, что измерение переменных неизбежно сопровождается некоторыми случайными ошибками. Поскольку значения зависимой переменной подвержены случайному разбросу, они не могут быть предсказаны с достаточной точностью, а только указаны с определенной вероятностью. Появляющиеся значения зависимой переменной являются реализациями случайной величины. Под случайной величиной следует понимать функцию, отображающую пространство элементарных событий в множество действительных чисел.

Обратимся теперь к понятию регрессии. **Регрессия** — это односторонняя стохастическая зависимость. Она устанавливает соответствие между случайными переменными. Односторонняя стохастическая зависимость выражается с помощью функции, которая, для отличия ее от строгой математической функции, называется функцией регрессии или просто регрессией. Здесь подчеркивается лишь характер функции регрессии, показывая тем самым разницу между функциональной зависимостью и регрессией. При функциональной зависимости факторный признак (x) полностью определяет результативный признак (y). Кроме того, при функциональной зависимости функция обратима. Функция регрессии этим

свойством не обладает. Только в предельном случае, когда стохастическая зависимость переходит в функциональную, переход из одного уравнения регрессии в другое становится возможным, т. е. начинает проявляться свойство обратимости. [3, с. 15];

Разумеется, функция регрессии будет обратима, если за стохастической связью скрывается подлинная функциональная зависимость. Например, это будет иметь место при определении эмпирическим путем суммы углов многоугольников в зависимости от числа их сторон (Сумма углов n – угольника равна $180^\circ(n - 2)$). Итак, если между явлениями отсутствует функциональная связь, а существует только стохастическая, то функция регрессии необратима. Это обусловлено, во-первых, самой структурой явления, определяющей направление связи; во-вторых, постановкой задачи исследования, когда преследуется вполне определенная цель: как по значениям одной переменной, выбранной в качестве аргумента, предсказать соответствующие значения другой (функции); в-третьих, способом измерения отклонений эмпирических точек. Вследствие этого, если исследуют стохастическую зависимость переменной (y) от (x), то устанавливают регрессию (y) на (x). Если же изучают стохастическую зависимость (x) от (y), то определяют регрессию (x) на (y). Конкретный практический смысл приводит к одной из двух видов регрессий. Например, при исследовании потребления энергии в зависимости от объема производства разыскивают регрессию (y) на (x). Если же, наоборот, изучается механизм влияния объема производства на величину потребления энергии, то определяют регрессию (x) на (y).

Нередко между двумя и более переменными возникают связи, для которых логическое истолкование возможно только в одном направлении, а следовательно, имеет смысл находить только одну функцию регрессии. Так, вполне очевидно, что существует зависимость урожайности сельскохозяйственных культур от количества осадков и количества внесенных удобрений. Следовательно, нужно устанавливать регрессию (y) на

(x). Другое направление зависимости не представляет практического интереса в силу того, что, например, на количество выпавших осадков не влияет урожайность и количество внесенных удобрений. Итак, в некоторых случаях проблема обратимости регрессии может и не возникнуть.

Функция регрессии формально устанавливает соответствие между переменными, хотя они могут не состоять в причинно-следственных отношениях. Однако задача научного исследования заключается в определении причинных зависимостей. Только понимание истинных причин явлений придает нашему знанию действенный характер, позволяет предвидеть явления, учитывать или надлежащим образом изменять их, чтобы вызвать новые, желаемые следствия в исследуемой области. В противном случае легко могут возникнуть так называемые нонсенс-регрессии (ложные, абсурдные), которые не имеют практического смысла.

Виды регрессии

1. Относительно числа явлений (переменных), учитываемых в регрессии, различают:

- **простую регрессию.** Она представляет собой регрессию между двумя переменными. Например, между затратами на производство (зависимая, результативная переменная, или переменная, подлежащая объяснению) и объемом продукции, произведенной промышленным предприятием (объясняющая, независимая, или предсказывающая переменная). В качестве другого примера можно назвать зависимость прибыли предприятия (зависимая переменная) от производительности труда (объясняющая переменная);
- **множественную или частную регрессию.** Это регрессия между зависимой переменной (y) и несколькими причинно обусловленными объясняющими (x) (независимыми, или предсказывающими). Так, имеется множественная регрессия между производительностью труда (зависимая переменная) и уровнем механизации производственных

процессов, фондом рабочего времени, материалоемкостью и квалификацией рабочих (Объясняющие переменные).

2. Относительно формы зависимости различают:

- **линейную регрессию**, выражаемую линейной функцией. При этой форме зависимости между исследуемыми переменными объективно существуют линейные соотношения;
- **нелинейную регрессию**, выражаемую нелинейной функцией. В этом случае между исследуемыми экономическими явлениями объективно существуют нелинейные соотношения.

3. В зависимости от характера регрессии различают:

- **положительную регрессию**. Она имеет место, если с увеличением или уменьшением значений объясняющей переменной значения зависимой переменной также соответственно увеличиваются или уменьшаются. Например, регрессия между прибылью и объемом произведенной продукции;
- **отрицательную регрессию**. В этом случае с увеличением или уменьшением значений объясняющей переменной значения зависимой переменной соответственно уменьшаются или увеличиваются. Например, регрессия между размером прибыли на единицу продукции и затратами на производство.

Положительная и отрицательная регрессии являются понятиями регрессионного анализа. Из названия этих регрессий вовсе не следует делать вывод о том, что положительная регрессия желательна, а отрицательная нежелательна.

Следует заметить, что понятия положительной и отрицательной регрессии, в общем, приобретают смысл только для простой регрессии, где четко определена причинная связь между явлениями. В случае же множественной регрессии предполагается существование множества одновременно развивающихся не зависящих друг от друга цепей причинно-следственных связей, среди которых часть может соответствовать прямой

зависимости, а часть — обратной. Зависимая переменная находится под соединенным действием нескольких причин (объясняющих переменных), и мы не можем, как правило, четко отделить одни явления от других.

4. Относительно типа соединения явлений различают:

- **непосредственную регрессию.** В этом случае явления соединены непосредственно между собой. Причина оказывает прямое воздействие на следствие, т. е. зависимая и объясняющая переменные связаны непосредственно друг с другом;
- **косвенную регрессию.** Косвенная регрессия имеет место, если объясняющая и зависимая переменные не состоят непосредственно в причинно-следственных отношениях, а детерминируются общей для них причиной, т. е. объясняющая переменная действует через какую-то третью или ряд других переменных на результативную переменную;
- **нонсенс-регрессию** (ложная или абсурдная регрессия). Она возникает при формальном подходе к исследуемым явлениям, без уяснения того, какие причины обуславливают данную связь. В результате можно прийти к установлению ложных и даже бессмысленных зависимостей, которые не будут иметь практического значения, так как с их помощью нельзя предвидеть явления или влиять на их ход развития. Пример такой ложной зависимости: зависимость числа преподавателей вузов от числа онкологических заболеваний. [3, с. 16 – 18]

Приведенная классификация служит доказательством разнообразия и многочисленности видов регрессии. Однако на практике все виды регрессии чаще всего встречаются комбинированно. Так, существует простая линейная и простая нелинейная регрессия, множественная линейная регрессия и т. д.

Далее будет показано, что корреляция и регрессия тесно связаны между собой. Это привело к тому, что иногда регрессию рассматривают как частный случай корреляции, считая тем самым корреляцию более широким понятием. Однако ученый мир придерживается того мнения, что ход рассуждений и постановка задач в регрессионном и корреляционном анализе

различны. Это дает нам право обсуждать проблемы регрессии и корреляции раздельно.

Следующий метод статистической обработки, посредством которого выясняется связь или прямая зависимость между двумя рядами экспериментальных данных, носит название **метод корреляций**. Он показывает, каким образом одна величина влияет на другую или связана с ней в своей динамике.

Понятие корреляции в принятом нами значении появилось почти в середине XIX века благодаря работам сэра Фрэнсиса Гальтона (двоюродного брата Чарльза Дарвина) и Карла Пирсона. Ф. Гальтон применил для корреляции следующую форму записи: co-relation, откуда становится понятным значение этого выражения – связь, соотношение. Сначала исследования корреляции проводились в области естественных наук, прежде всего в биологии. Лишь позднее применение методов корреляционного анализа распространилось и на математику, где они привели к весьма полезным результатам [3, с. 45 – 46].

Корреляция в широком смысле слова означает связь, соотношение между объективно существующими явлениями и процессами. Однако для раскрытия и исследования причинных связей в силу их многообразия недостаточно этого общего определения. Мало установить только наличие связи между двумя или несколькими явлениями. Связи между явлениями и процессами могут быть различны по силе. При измерении степени интенсивности, тесноты, прямолинейности, четкости, строгости связи проблема корреляции рассматривается в узком смысле. Исходя из этого, можно сделать следующее определение: если случайные переменные причинно обусловлены и можно, в вероятностном смысле, высказываться об их связи, то имеется корреляционная связь, или **корреляция**.

Понятия **регрессии** и **корреляции** непосредственно связаны между собой. В то время как в корреляционном анализе оценивается сила стохастической связи, в регрессионном анализе исследуется ее форма. С

помощью оценки значимости решают вопрос о реально объективном существовании связи. В корреляционном и регрессионном анализе много общих вычислительных процедур. Оба вида анализа служат для установления причинных соотношений между явлениями и для определения наличия или отсутствия связи. Итак, соотношение между **регрессией** и **корреляцией** условно можно представить виде, представленном на рис.1.

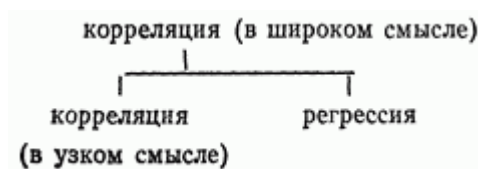


Рис.1. Соотношение между регрессией и корреляцией

Функциональная и корреляционная связь – два основных типа связи, определяющих соотношение между явлениями и процессами; любое причинное влияние может выражаться либо функциональной, либо корреляционной связью. Но не каждая функция или корреляция соответствует причинной зависимости между явлениями. Так, ясно, что себестоимость продукции зависит от объема производства. Известно, что промышленные предприятия с одинаковым объемом производства имеют различную себестоимость продукции. Более того, наблюдается рассеяние величины себестоимости при фиксированных значениях объема производства. Это обусловлено тем, что в экономике действует сложный комплекс многочисленных взаимно переплетающихся причин. Корреляция между двумя переменными может перейти в функциональную связь, если несколько переменных, соединенных определенным образом, рассматривать одновременно.

Следует отметить, что иногда истинную функциональную связь трудно обнаружить из-за накапливающихся погрешностей измерения, изменения условий реализации, ошибочного или формального рассмотрения причинных отношений. Неслучайные переменные, находящиеся в функциональной зависимости, преобразуются в случайные, а связь начинает приобретать стохастический характер. Например, закон свободного падения выполняется

точно только в безвоздушном пространстве. При отклонениях от этого условия закон проявляется в виде корреляции.

Причинное влияние может быть выражено в виде функциональной или корреляционной связи. Но отсюда вовсе не вытекает обратное утверждение, что за любой корреляционной или функциональной связью скрывается причинная зависимость. Во-первых, это связано с многообразием форм причинно-следственных отношений; во-вторых, уже из определения функциональной и корреляционной связи видно, что речь идет об отражении количественной связи между явлениями или об оценке этой связи по числовым данным. Задача же научного исследования состоит в разыскании причинных зависимостей. Только знание истинных причин явлений позволяет правильно истолковывать наблюдаемые закономерности. Однако корреляция как формально-статистическое понятие сама по себе не вскрывает причинного характера связи. С помощью корреляционного анализа нельзя указать, какое явление принимать в качестве причины, а какое – в качестве следствия. Корреляция лишь дает оценку силы, или тесноты, связи [3, с. 18 – 19].

Вопрос о наличии причинных отношений между явлениями в каждом конкретном случае решается исследователем исходя из логически-профессиональных рассуждений, которые должны по возможности предшествовать корреляционному анализу. Последнее требование, однако, не должно быть обязательным условием, так как иногда объяснение причины и следствия можно получить только после эмпирического описания связи. Не приходится сомневаться, что в любом случае этот метод математической статистики служит весьма полезным инструментом для раскрытия связей между явлениями.

Во многих ситуациях относительно легко, исходя из логически-профессиональных соображений, объяснить, какие переменные представляют собой причину, а что является следствием. Так, существует корреляция между ростом производительности труда и повышением

заработной платы. В общем случае рост производительности труда можно считать причиной повышения заработной платы. Но, с другой стороны, повышение заработной платы может быть материальным стимулом роста производительности труда. Между количеством осадков, количеством удобрений и урожайностью сельскохозяйственных культур также существует отчетливая корреляция. Здесь не возникает сомнений, какие переменные принять в качестве причины, а какую переменную считать следствием. Однако иногда трудно выяснить взаимоотношения между переменными. Так, хотя между ростом и весом людей существует отчетливая корреляция, нельзя делать заключение о биологической необходимости этой связи, так как неизвестно, сохранится ли корреляция между указанными переменными при осознанно измененной форме питания. Итак, установление корреляции не означает наличия причинной связи. Особенно это ярко видно на примерах с ложной корреляцией, о которой речь еще впереди.

Рассмотрим теперь различные **виды корреляции**.

1. Относительно характера корреляции различают:

- **положительную корреляцию**. Она имеет место, если с увеличением или уменьшением значений одной переменной значения другой соответственно увеличиваются или уменьшаются. Положительная корреляция существует, например, между производительностью труда и заработной платой, между ростом и весом, между техническим уровнем производства и производительностью труда, между выполнением производственного плана и затратами рабочего времени, между объемом продукции и объемом импорта и т. д. Положительная корреляция называется также равнонаправленной (или прямой) корреляцией;
- **отрицательную корреляцию**. При этом виде корреляции с увеличением или уменьшением значений одной переменной значения другой соответственно уменьшаются или увеличиваются. Отрицательная корреляция существует, например, между производительностью труда и

стоимостью изделия, между объемом продукции и затратами на единицу изделия и т. д. Отрицательная корреляция называется также обратной.

2. Относительно числа переменных различают:

- **простую, или парную, корреляцию.** Это корреляция между двумя переменными. Например, между доходом и потреблением, между прибылью и себестоимостью и т.д.;
- **множественную корреляцию.** Это корреляция между более чем двумя переменными. Например, между производительностью труда уровнем механизации производства, квалификацией рабочих, уровнем использования машинного времени; между расходом энергии, объемом производства и температурой внешней среды. С помощью множественной корреляции мы пытаемся охватить весь причинно-следственный комплекс. Множественная корреляция служит отражением этих объективно существующих множественных связей. Установление этих связей, сопровождаемое их конкретным объяснением, раскрывает механизм явлений;
- **частную корреляцию.** Это корреляция между двумя переменными при «фиксированном» влиянии остальных переменных, включенных в анализ. С помощью частной корреляции наиболее полно исследуется причинно-следственный комплекс и вскрывается внутренняя структура соотношений. Важность использования частной корреляции вытекает из того факта, что, как правило, одновременно взаимодействуют несколько причин и оказывают совместное влияние на исследуемый признак. Если определять корреляцию между зависимой переменной (следствие) и каждой объясняющей переменной (причиной) по отдельности, то влияние остальных переменных будет сказываться на степени связности выделенных переменных. Это может привести к ошибочным заключениям.

3. Относительно формы связи различают:

- **линейную корреляцию.** При этом виде корреляции между исследуемыми переменными существуют линейные соотношения;
- **нелинейную корреляцию.** При этом виде корреляции между исследуемыми переменными существуют нелинейные соотношения.

4. Относительно типа соединения явлений различают:

- **непосредственную корреляцию.** В этом случае исследуемые явления соединены между собой непосредственно. Объясняющая переменная оказывает прямое влияние на зависимую переменную. Непосредственная корреляция существует, например, между производительностью труда, техническим уровнем производства и производственными навыками рабочего; между производительностью труда и себестоимостью изделия; между наличием и оборачиваемостью оборотных средств; между потерями рабочего времени и объемом производства и т. д. Существует непосредственная корреляция между уровнем цен и соотношением спроса и предложения. Итак, непосредственная корреляция существует, если из одного явления логически вытекает другое, и для объяснения этой корреляции не нужно привлекать другие явления;
- **косвенную корреляцию.** О косвенной корреляции говорят, когда изучаемые переменные не имеют непосредственной причинно-следственной связи, а детерминируются общей для них причиной. Логически такую связь можно объяснить лишь с помощью других явлений. При косвенной корреляции существует опасность перехода на формальный путь исследования, что может привести к ложной корреляции.
- **ложную корреляцию.** Под ложной корреляцией (нонсенс-корреляцией) понимается чисто формальная связь между явлениями, не находящая никакого логического объяснения и основанная лишь на количественном соотношении между ними. Часто ложная корреляция возникает при изучении динамических рядов. Особенно это характерно для экономических явлений. При расположении материала по годам или

месяцам легко обнаружить эволюторную компоненту, показывающую основную тенденцию ряда (тренд). При сопоставлении рядов такого типа необходимо (прежде чем устанавливать корреляцию между обоими рядами) исключить из них закономерные изменения уровня. Совпадение или противонаправленность эволюторных тенденций, не имеющих общего объяснения и не связанных общностью развития, может послужить причиной искусственной связи, лишенной смысла. Подобная связь ничего не дает для исследования причин, управляющих явлениями [3, с. 22 – 26].

Не каждую корреляцию можно отождествлять с причинной связью. Высказывание А. А. Чупрова [4] о важности логически-профессионального истолкования связей имеет большое значение и для исследований в математике. «Мы видим, таким образом, насколько задача изучения взаимной зависимости между явлениями сложнее в действительности, нежели представляется тем, кто исходит из допущения, что либо (x) должен быть связан неразрывно с (y), либо между (x) и (y) не может быть никакой связи. Задача исследования не исчерпывается решением вопроса, есть ли связь. Должен быть установлен ее «закон», далеко не всегда сводящийся, как мы видели, к прямой пропорциональности, а могущий принимать форму функциональной зависимости любого вида. Должна быть так или иначе охарактеризована степень тесноты связи. И наконец, должен быть освещен характер связи: должен быть учтен вес тех «беспричинных встреч», которые способны породить видимость связи между (x) и (y), перестающей скрываться их, как только мы выходим за пределы первоначального поля наблюдения. Задача истолкования подмеченной связи представляется нередко и наиважнейшей, и наитруднейшей. Обработывая сходным образом эмпирические данные, которые имеют совершенно одинаковый вид, исследователь приходит в разных случаях к выводам, глубоко различным по их внутреннему смыслу. Правильное истолкование подмечаемой связи представляется особенно существенным, когда статистическое знание

привлекается к обоснованию жизненно важных решений и практических мероприятий. Тут знание связей, остающихся без истолкования или неверно истолковываемых, часто хуже полного незнания. Недостаточное внимание к этому обстоятельству является одним из злейших статистических преступлений. Здесь и корень наипаснейших для статистики нападков на нее» [4, с. 25—26];

В связи с этим следует подчеркнуть, что при разыскании причинных связей необходимо учитывать продолжительность исследуемого периода. За время развития явления могут появиться новые факты, способствующие раскрытию причинных связей. Наилучшей иллюстрацией этого утверждения могло бы послужить изучение онкологических заболеваний. С каждым годом все более совершенствуется диагностика рака, используются новые лекарства и новое медицинское оборудование, что нельзя оставить без внимания при рассмотрении числа заболеваний раком во временной последовательности. В науке есть и известный пример ложной корреляции между числом аистов, свивших гнезда в южных районах Швеции, и рождаемостью в эти же годы в Швеции. Вычисления, выполненные ради шутки, показали положительную корреляцию между этими явлениями. Приведенный пример еще раз подтверждает, что причинная зависимость не может быть выведена ни из какого наблюдаемого совместного изменения явлений.

Проблема ложной корреляции возникает при использовании индексов, процентных чисел, а также когда к обеим сопоставляемым величинам добавляется или из каждой вычитается одна и та же величина. Ложная корреляция может возникнуть и в том случае, когда одна переменная входит в состав другой и тем самым формально обуславливает соответствие обеих переменных друг другу.

Цель приведенного описания типов корреляции — показать разнообразие взаимосвязей между явлениями. Но эти типы корреляции для лучшего их понимания были представлены изолированно. На практике чаще всего они встречаются комбинированно. Так, например, существует

положительная линейная простая корреляция, положительная нелинейная множественная корреляция, отрицательная линейная частная корреляция и т. д. Если же речь идет о непосредственной или косвенной корреляции, то в каждом конкретном случае это следует пояснять особо.

Взаимосвязь между переменными необходимо охарактеризовать численно, чтобы, можно было рассчитать степень влияния одной величины на другую. Для этого вводится **коэффициент корреляции**.

Поскольку в данной работе рассматривается корреляция двух параметров, то приведем пример вычисления коэффициента парной корреляции. Есть массив из n точек $\{x_{1,i}, x_{2,i}\}$. Рассчитываются средние значения для каждого параметра:

$$\bar{x}_1 = \frac{\sum x_{1,i}}{n}, \bar{x}_2 = \frac{\sum x_{2,i}}{n}.$$

И коэффициент корреляции:

$$r = \frac{\sum (x_{1,i} - \bar{x}_1) \cdot (x_{2,i} - \bar{x}_2)}{\sqrt{\sum (x_{1,i} - \bar{x}_1)^2} \cdot \sqrt{\sum (x_{2,i} - \bar{x}_2)^2}},$$

где r изменяется в пределах от -1 до 1. В данном случае это линейный коэффициент корреляции, он показывает линейную взаимосвязь между x_1 и x_2 : r равен 1 (или -1), если связь линейна. Коэффициент r является случайной величиной, поскольку вычисляется из случайных величин. Для него можно выдвигать и проверять следующие гипотезы:

1. Коэффициент корреляции значимо отличается от нуля (т.е. есть взаимосвязь между величинами). Тестовая статистика (статистический критерий) для большой выборки объема n вычисляется по формуле:

$$\xi = \left(0.5 \cdot \ln \left(\frac{1+r}{1-r} \right) - \frac{|r|}{2(n-1)} \right) \sqrt{n-3}$$

и сравнивается с табличным значением t -коэффициента Стьюдента $t(p = 0,95, f = \infty) = 1,96$ (число степеней свободы f велико).

Если тестовая статистика больше табличного значения, то коэффициент значимо отличается от нуля. По формуле видно, что чем

больше объем выборки n , тем лучше (больше тестовая статистика, вероятнее, что коэффициент значимо отличается от нуля)

2. Отличие между двумя коэффициентами корреляции значимо:

Тестовая статистика:

$$\xi = 0.5 \cdot \ln \left(\frac{(1 + r_1)(1 - r_2)}{(1 - r_1)(1 + r_2)} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{n_1 - 3} + \frac{1}{n_2 - 3}}}$$

Также сравнивается с табличным значением $t(p, \infty)$ [5].

Корреляционный анализ является одним из наиболее широко используемых статистических методов. При своей относительной простоте он может быть весьма полезен как для тестирования имеющихся гипотез, так и в поисковом исследовании, когда предположения о связях и взаимозависимостях только формируются. Умение работать с данной статистической техникой важно и в силу того, что она используется как составная часть более сложных, комплексных методов, в том числе факторного анализа, некоторых версий кластер-анализа и др. Методами корреляционного анализа решаются следующие задачи:

- 1) Взаимосвязь. Есть ли взаимосвязь между параметрами?
- 2) Прогнозирование. Если известно поведение одного параметра, то можно предсказать поведение другого параметра, коррелирующего с первым.
- 3) Классификация и идентификация объектов. Корреляционный анализ помогает подобрать набор независимых признаков для классификации.

1.2. Теплостойкость и коэффициент теплового расширения твердых тел

В исследовании, которое мы проводили, понятия теплоемкости и коэффициента теплового расширения весьма существенны, поэтому для понимания сути и задач исследования введем понятия теплоемкости и коэффициента теплового расширения твердых тел [6–14]. **Теплоёмкость вещества** – физическая величина, показывающая количество теплоты, необходимое для изменения температуры 1 кг этого вещества на 1°C.

Согласно более строгому определению, теплоемкость – термодинамическая величина, определяемая выражением:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (1)$$

где ΔQ - количество теплоты, сообщенное системе и вызвавшее изменение ее температуры на ΔT . Отношение конечных разностей $\Delta Q/\Delta T$ называется средней теплоемкостью, отношение бесконечно малых величин $\delta Q/dT$ – истинной теплоемкостью. Поскольку δQ не является полным дифференциалом функции состояния, то и теплоемкость зависит от пути перехода между двумя состояниями системы. Различают теплоемкость системы в целом (Дж/К), удельную теплоемкость [Дж/(г·К)], молярную теплоемкость [Дж/(моль·К)]. При первичной обработке первоисточников данных по теплоемкости изучаемых веществ значения $C(T)$ приводились к единой системе единиц (системе СИ), т.е. к Дж/(моль·К).

Из II начала термодинамики следует, что теплоемкость пропорциональна производной от энтропии системы S по температуре T при постоянстве обобщенной внешней силы z (обозначается индексом z):

$$C_z = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_z. \quad (2)$$

Наиболее важными видами теплоемкости являются теплоемкость C_v при постоянном объеме V и теплоемкость C_p при постоянном давлении p :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (3)$$

где U - внутренняя энергия, H - энтальпия системы. Значения C_p и C_v связаны соотношением:

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{TV\alpha^2}{\chi}, \quad (4)$$

где $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ – коэффициент теплового расширения, $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ – изотермическая сжимаемость. Поскольку по условиям устойчивости фаз $C_p, C_v > 0$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$, то согласно (3) $C_p > C_v$. Это естественно, так как

при изобарическом нагревании часть тепла, помимо увеличения внутренней энергии системы, идет на работу расширения. Для идеальных газов $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ и учет уравнения состояния $pV = RT$ приводит к соотношению: $C_p - C_v = R$ (R – газовая постоянная). Для адиабатического процесса $C = 0$ [6 – 9].

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ [6 – 13].

При низких температурах теплоемкость одноатомных кристаллов пропорциональна кубу абсолютной температуры (закон Дебая): $C_V \sim T^3$. При высоких температурах C_V стремится к предельному значению $3R$, определяемому классической теорией и не зависящему от природы атомов (закон Дюлонга и Пти). Методами квантовой статистики доказывается равенство нулю теплоемкости любого тела при абсолютном нуле температуры ($C_V = 0$ при $T = 0$). Если бы это было не так, энтропия системы, согласно (2), должна была бы обращаться в ∞ , при $T = 0$, что противоречит третьему началу термодинамики: «Приращение энтропии при абсолютном нуле температуры стремится к конечному пределу, не зависящему от того, в каком равновесном состоянии находится система». Предельное значение $C_V = 3R$ достигается уже при обычных температурах у металлов. Для некоторых простых соединений с числом атомов в молекуле n предельное значение $C_V = 3nR$ [NaCl, MnS ($n=2$), PbCl₂ ($n=3$) и др.]

Для кристаллических твердых тел существует характеристическая температура θ_D , названная температурой Дебая, разделяющая «классическую область» температур $T \gg \theta_D$, в которой теплоемкость описывается законом Дюлонга и Пти и «квантовую область» $T \ll \theta_D$. Температура Дебая связана с предельной частотой колебаний атомов в кристаллической решетке и зависит от упругих постоянных вещества [11]. Температура Дебая θ_D – характеристическая температура твёрдого тела, определяемая соотношением:

$$k_B \theta_D = \hbar \omega_D,$$

где ω_D - макс. частота колебаний кристаллической решётки, определяемая из условий равенства числа колебаний, приходящихся на частотный интервал от

0 до ω_D , полному числу колебательных степеней свободы решётки. При низких температурах $T \ll \theta_D$ в кристалле возбуждаются только низкочастотные колебания, частота которых $\omega \sim \kappa T / \hbar$. Эти колебания характеризуются линейной зависимостью частоты ω от волнового вектора q : $\omega = cq$, где c - скорость звука. Исходным пунктом теории Дебая является распространение акустического закона дисперсии на все частоты вплоть до предельной ω_D . Поскольку длина звуковой волны должна быть велика по сравнению с постоянной решётки a , то предельная частота ω_D по порядку величины равна: $\omega_D \sim c/a$. Следовательно, для Дебая температуры справедлива порядковая оценка:

$$\theta_D \approx \hbar c / \kappa a$$

Более строгая формула для Дебая температуры имеет вид:

$$\theta_D = \frac{\eta c \pi}{\kappa} \sqrt{\frac{6N\nu}{V}}.$$

где N – число элементарных ячеек, V – объём тела, ν - число частиц в элементарной ячейке. Температура Дебая характеризует многие свойства твёрдых тел: теплоёмкость, тепло- и электропроводность, упругие свойства. Температура Дебая является характерным масштабом, разделяющим область высоких температур $T \gg \theta_D$, в которой колебания кристаллической решётки можно описывать классической теорией и где, в частности, справедлив закон Дюлонга и Пти, и область низких температур $T \ll \theta_D$, где становятся существенными квантовомеханические эффекты.

Температуру Дебая обычно находят путём подгонки наблюдаемых значений удельной теплоёмкости к формуле, даваемой теорией Дебая, в точке, где величина теплоёмкости составляет половину от значения, соответствующего закону Дюлонга и Пти. Для сложных кристаллических решёток вводят характеристическую температуру Дебая, которая подбирается так, чтобы соответствующие формулы правильно описывали наблюдаемые температурные зависимости, например теплоёмкости. При

этом характеристическая Дебая температура сама является функцией температуры. Экспериментальные или теоретические данные по теплоёмкости представляются в виде графика $\theta_D(C_V)$ от T . Значение характеристической температуры Дебая при $T = 0$ можно вычислить теоретически, зная упругие постоянные решётки. Сравнение температур Дебая, полученных по измерению C_V и вычисленных из упругих постоянных, позволяет получить информацию об особенностях межатомных связей и динамических свойствах решётки кристалла.

У металлов вклад в значение C_V дают электроны проводимости (электронная теплоемкость). Эта часть теплоемкости может быть вычислена на основе квантовой статистики Ферми, которой подчиняются электроны. Электронная теплоемкость пропорциональна температуре в первой степени, однако ее вклад пренебрежимо мал при температурах, когда велика решеточная составляющая теплоемкости.

Антиферромагнетики и ферримагнетики, обладающие упорядоченным расположением спиновых магнитных моментов атомов, имеют дополнительную магнитную составляющую теплоемкости, которая испытывает резкий подъем при температуре фазового перехода вещества в парамагнитное состояние [11 – 13].

Закон Грюнейзена – устанавливает одинаковую температурную зависимость удельной теплоёмкости C_V и коэффициента теплового расширения α твёрдых диэлектриков: $\alpha = \gamma C_V / 3K$, где K – модуль всестороннего сжатия, γ – параметр Грюнейзена. Закон Грюнейзена установлен Э. Грюнейзеном (E. Grüneisen) в 1908. Закон Грюнейзена соблюдается не строго, для его выполнения необходимы одинаковая зависимость частот всех нормальных колебаний кристаллической решётки (фононных мод) от объёма V и отсутствие температурной зависимости. Закон Грюнейзена справедлив в пределах применимости закона соответственных состояний, например в рамках Дебая теории твёрдого тела, когда

$\gamma = -\partial(\ln \omega_D)/\partial(\ln V)$ не зависит от температуры (ω_D – Дебая частота). Величина γ обычно ~ 1 . Закон Грюнейзена выполняется для кристаллов большинства чистых химических элементов и для ряда простых соединений, например галоидных солей. Иногда закон Грюнейзена расширительно понимают как одинаковую температурную зависимость C_V и о твёрдых тел в области достаточно низких температур, когда теплоёмкость твёрдого тела определяется всего одним типом длинноволновых возбуждений (квази частиц). В этом смысле закон Грюнейзена является точным [11–13].

Основным экспериментальным методом определения теплоемкости является **калориметрия**. Теоретический расчет теплоемкости веществ осуществляется методами статистической термодинамики, но он возможен только для сравнительно простых молекул в состоянии идеального газа и для кристаллов, причем в обоих случаях для расчета требуются экспериментальные данные о строении вещества.

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ [11–14]

Коэффициент теплового расширения (КТР) – физическая величина, характеризующая относительное изменение объёма или линейных размеров тела с увеличением температуры на 1 К при постоянном давлении. Имеет размерность обратной температуры. Различают коэффициенты объёмного и линейного расширения. Тепловое расширение представляет собой изменение размеров тел при их нагревании. Количественно тепловое расширение всех тел при постоянном давлении характеризуется коэффициентом объёмного расширения β , величину которого можно определить выражением:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (5)$$

где V_0 – объем тела при базисной температуре T_0 , $\Delta V = V - V_0$ – изменение объема тела при изменении температуры на $\Delta T = T - T_0$.

Для характеристики теплового расширения твердых тел вводится также коэффициент линейного теплового расширения α , который определяется соотношением:

$$\alpha = \frac{1}{\ell_0} \frac{\Delta \ell}{\Delta T}, \quad (6)$$

где ℓ_0 – первоначальная длина тела в некотором направлении при базисной температуре T_0 , $\Delta \ell = \ell - \ell_0$ – изменение длины тела в этом направлении при изменении температуры на $\Delta T = T - T_0$.

Объем и длина тела после нагревания на ΔT определяются как:

$$V = V_0 (1 + \beta \Delta T), \quad (7)$$

$$\ell = \ell_0 (1 + \alpha \Delta T). \quad (8)$$

Коэффициенты линейного расширения твердых тел малы и составляют порядка $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Вследствие анизотропии кристаллов (т.е. неодинаковости их свойств в различных направлениях) коэффициент линейного расширения кристалла может быть различным для различных направлений. Значения коэффициентов линейного теплового расширения вдоль кристаллографических осей называются главными коэффициентами. Коэффициент объемного расширения кристалла приблизительно равен сумме его главных коэффициентов линейного расширения:

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (9)$$

Различие или равенство главных коэффициентов линейного расширения α_1 , α_2 , α_3 зависит от симметрии кристалла. Для кристаллов кубической симметрии также как для изотропных тел:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha; \beta = 3\alpha.$$

В некоторых типах кристаллов (например, в кристаллах с гексагональной решеткой): $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_{\perp} \neq \alpha_3 = \alpha_{\parallel}$ и $\beta = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}$.

В «чистом» виде анизотропию теплового расширения можно наблюдать только в монокристаллах. В поликристаллах же тела из-за всевозможной ориентации отдельных кристаллитов во разных направлениях будет наблюдаться некоторая средняя величина КТР, как в аморфных телах. Поэтому для поликристаллических тел практически всегда $\beta = 3\alpha$.

У некоторых твердых веществ (кварц, инвар – сплав никеля и железа, и др.) величина коэффициента расширения β довольно мала ($\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$).

Коэффициенты теплового расширения жидкостей значительно больше, чем твердых тел: при комнатной температуре они имеют порядок $10^{-4} \div 10^{-1} \text{ K}^{-1}$. Для большинства тел $\beta > 0$, но существуют исключения, например, вода при нагреве от 0 до 4 °С при атмосферном давлении сжимается (т.е. в этом интервале температур $\beta < 0$) [14].

Приборы для измерения коэффициента теплового расширения жидкостей, газов и твёрдых тел называют **дилатометрами**.

Тепловое расширение тел имеет многочисленные практические приложения. Например, дилатометрический термометр – термометр, действие которого основано на тепловом расширении твердых тел.

Работа биметаллических, а также дилатометрических термометров основана на различии коэффициентов теплового расширения твердых тел, из которых выполнены чувствительные элементы. В биметаллических термометрах это пластина или спиральная лента, состоящая из двух слоев разнородных металлов; в дилатометрических – металлическая трубка и кварцевый или фарфоровый стержень. На принципе теплового расширения твердых тел основаны также датчики, использующие биметаллы.

Глава II. Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам галогенидов щелочных металлов

2.1. Описание процесса построения корреляционной модели на примере хлорида рубидия

В настоящей работе, при исследовании корреляции коэффициента теплового расширения и теплоёмкости галогенидов рубидия использовались следующие инструменты:

- усреднение данных;
- средняя погрешность;
- построение линии тренда;
- корреляционный анализ;
- дифференцирование пятиточечными формулами;

На первом этапе построения модели был произведен анализ данных по теплоемкости и объемному коэффициенту теплового расширения (ОКТР) RbCl . Данные были выбраны из различных научных статей и справочников, которые автор самостоятельно искал в сети Интернет. Далее в программе MS Excel были построены графики по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения, со значениями разных авторов. Разные авторы получали разные значения коэффициента теплового расширения и удельной теплоемкости, поскольку на эти значения влияет множество различных факторов: приборы, показатели окружающей среды, различие в образцах и др. Некоторые данные были представлены в первоисточниках сразу в готовых таблицах, а некоторые только на графике. Чтобы получить данные, которые приводили авторы на графике, использовалась специальная программа для оцифровки документов: Get Data Graph Digitizer. Данных много, а необходим один график, следовательно, для дальнейшей работы было необходимо усреднить все найденные данные по температуре, с возрастающим шагом в интервалах: $(1 - 50 \text{ K})$ – шаг 5 K; $(50 - 300 \text{ K})$ – 10 K; $(300 - T_m)$ – 50 K.

На основе новых полученных данных (усредненных) был построен новый график – линия тренда. Для более точного результата необходимо было сгладить линию тренда, но сгладить так, чтобы новые данные не сильно отличались от экспериментальных данных, полученными различными учеными. Позже, был произведен корреляционный анализ, путем построения корреляционной зависимости и разностной диаграммы, далее сделано дифференцирование пятиточечными формулами:

$$\begin{aligned}\hat{f}'_{i-2,c} &= \frac{1}{12h}(-25f_{i-2} + 48f_{i-1} - 36f_i + 16f_{i+1} - 3f_{i+2}) & \left(\frac{h^4}{5}M_{5,i}\right), \\ \hat{f}'_{i-1,c} &= \frac{1}{12h}(-3f_{i-2} - 10f_{i-1} + 18f_i - 6f_{i+1} + f_{i+2}) & \left(\frac{h^4}{20}M_{5,i}\right), \\ \hat{f}'_{i,c} &= \frac{1}{12h}(f_{i-2} - 8f_{i-1} + 8f_{i+1} - f_{i+2}) & \left(\frac{h^4}{30}M_{5,i}\right), \\ \hat{f}'_{i+1,c} &= \frac{1}{12h}(-f_{i-2} + 6f_{i-1} - 18f_i + 10f_{i+1} + 3f_{i+2}) & \left(\frac{h^4}{20}M_{5,i}\right), \\ \hat{f}'_{i+2,c} &= \frac{1}{12h}(3f_{i-2} - 16f_{i-1} + 36f_i - 48f_{i+1} + 25f_{i+2}) & \left(\frac{h^4}{5}M_{5,i}\right).\end{aligned}$$

В связи с тем, что шаг температуры разный, формулы были применены к каждому интервалу отдельно. В заключение построена температурная зависимость дифференциального параметра Грюнейзена $\gamma'(T)$ хлорида рубидия в твердом состоянии.

2.2. Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по термодинамическим свойствам хлорида рубидия

Целью построения модели является изучение характера корреляционной взаимосвязи объемного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ от теплоемкости $C(T)$ твердого тела на примере хлорида рубидия [15–31].

Основным методом построения корреляционной зависимости является статистический корреляционный анализ данных разных авторов по температурным зависимостям теплоемкости и коэффициента теплового расширения твердого хлорида рубидия.

Результаты: Показано, что четкая корреляция $\alpha(C)$ имеет место вплоть до точки плавления двухатомного RbCl $T_m = 997$ К. Значимое отклонение от низкотемпературного линейного поведения зависимости $\alpha(C)$ происходит по достижении теплоемкостью классического предела $6R$ Дюлонга и Пти. Дана оценка температурной зависимости дифференциального параметра Грюнейзена RbCl $\gamma' \sim (\partial\alpha/\partial C)$.

В работе, продолжающей и развивающей идеи ранее опубликованных работ [15–20], изучена корреляционная зависимость объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) $\alpha(T)$ от теплоемкости $C(T)$ твердого хлорида рубидия во всей области твердого состояния вещества, выходя за известные пределы применимости низкотемпературного закона Грюнейзена. Корреляционную зависимость $\alpha(C)$ назовем диаграммой Грюнейзена (G -plot), а соответствующий проведенный корреляционный анализ – GP анализом. Цитируемые первоисточники, не претендуя на исчерпывающую полноту списка, дают вполне отчетливое представление о температурном поведении изученных свойств вещества.

Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения хлорида рубидия $\alpha(T)$ представлена на рис. 2. Данные из работ [15–20] по ОКТР RbCl (всего 6 наборов данных, 121 точка) в целом находятся в гладком согласии между собой во всей области твердого состояния кристалла, хотя в намного меньшей степени, чем данные по теплоемкости. Расхождения данных ОКТР становятся особенно заметными между 260 и 300 К. Сильный «скачок» диаграммы в указанном диапазоне обусловлен низким характером исследования учеными ОКТР именно в этой области. Удалось найти только один набор данных такого диапазона. Сплошная (трендовая) линия на рис. 2 – результат статистического усреднения и сглаживания данных $\alpha(T)$ разных авторов. Как видно из рис. 2, сглаженная температурная зависимость ОКТР хорошо представляет эмпирические данные $\alpha(T)$ во всей области твердого состояния хлорида

рубидия. Вместе с тем требуется современное экспериментальное уточнение высокотемпературных данных, как по теплоемкости, так и по тепловому расширению RbCl.

Температурная зависимость молярной теплоемкости хлорида рубидия $C(T)$ представлена на рис. 3. Данные из работ [21–25] по теплоемкости RbCl (всего 5 наборов данных, около 132 точек) хорошо согласуются между собой во всей области твердого состояния RbCl. Сплошная (трендовая линия) на рис. 3 – результат статистического усреднения и сглаживания данных $C(T)$ разных авторов. Из рис. 3 видно, что сглаженная температурная зависимость теплоемкости хорошо представляет эмпирические данные. Для удобства теплоемкость $C(T)$ хлорида рубидия в твердом состоянии, наряду с объемным коэффициентом теплового расширения $\alpha(T)$ приведена также в таблице.

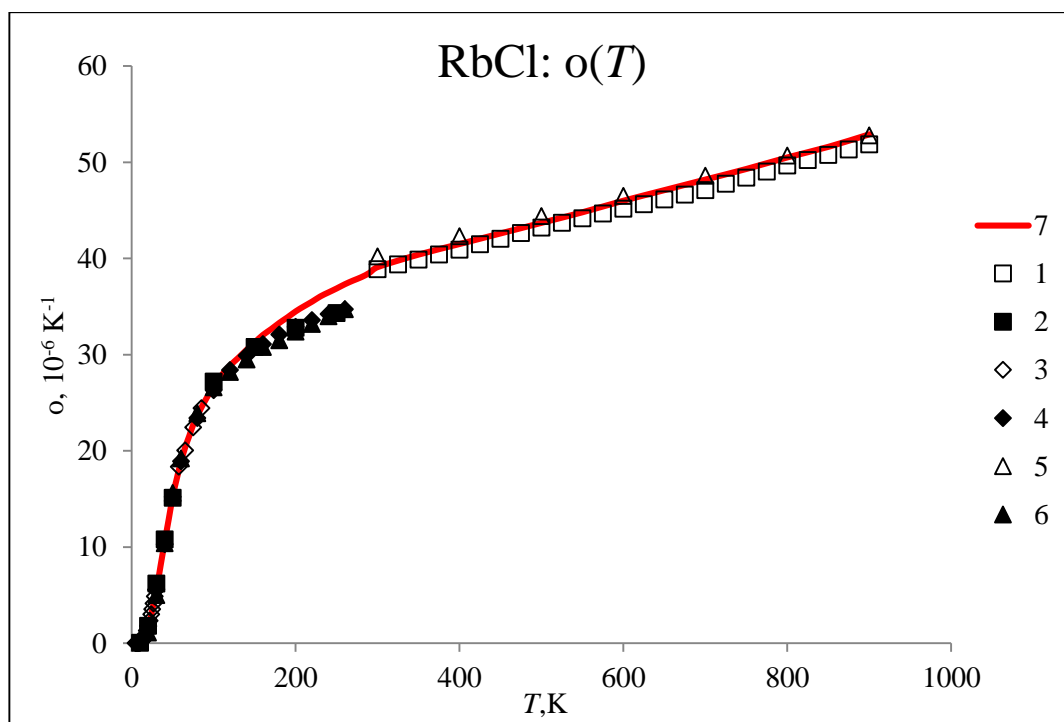


Рис. 2. Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ хлорида рубидия в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные 1 – [15], 2 – [16], 3 – [17], 4 – [18], 5 – [19], 6 – [20], 7 (сплошная линия) – тренд.

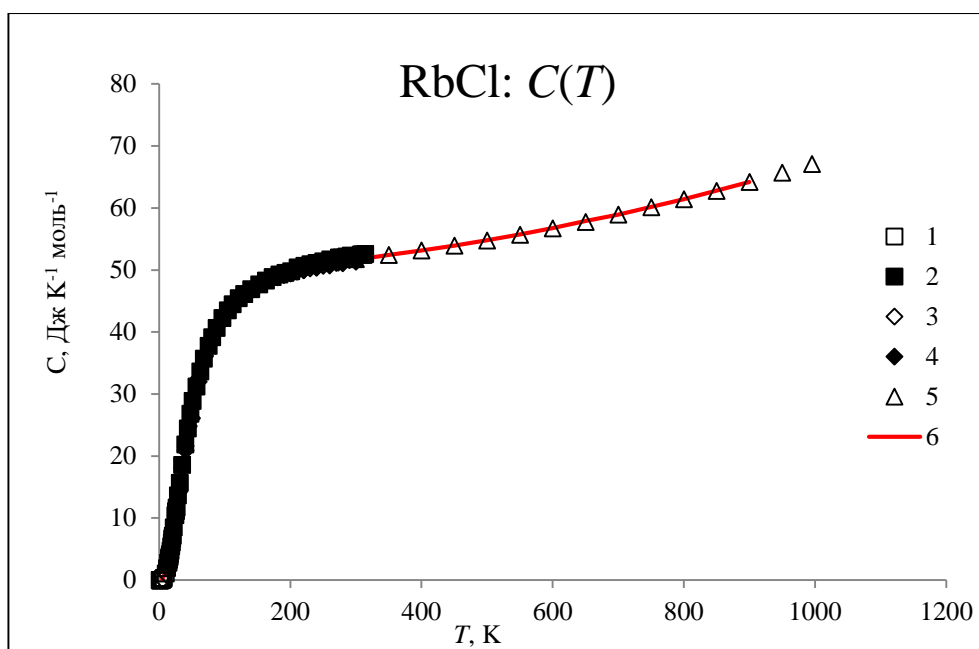


Рис.3. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ хлорида рубидия в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные: 1 – [21], 2 – [22], 3 – [23], 4 – [24], 5 – [25], (сплошная линия) – тренд.

Таблица.

Теплоемкость C ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), ОКТР (10^{-6} К^{-1}) хлорида рубидия

$T, \text{ К}$	C	о	$T, \text{ К}$	C	о	$T, \text{ К}$	C	о
5	0,11	0,12	120	45,36	31,8	280	52,16	38,98
10	1,22	0,87	130	46,39	32,5	290	52,47	39,04
15	3	2,1	140	47,15	33	300	52,84	39,51
20	5,7	3,89	150	47,77	33,75	350	53,5	40,3
25	9	6,2	160	48,41	34,5	400	54,09	41,3
30	11,8	8,2	170	48,88	34,95	450	54,9	41,91
35	16,1	11,09	180	49,45	35,5	500	55,65	42,88
40	21,15	14,6	190	49,87	35,88	550	56,45	43,77
45	24,49	17	200	50,19	36,26	600	57,63	45,05
50	27,46	18,97	210	50,5	36,6	650	58,32	46,03
60	30,50	21,07	220	50,78	36,89	700	58,92	46,85
70	31,5	22	230	50,95	37,45	750	60,15	48,43
80	34,12	23,61	240	51,21	37,84	800	61,09	49,585
90	36,26	25,2	250	51,55	38	850	62,03	50,8
100	37,54	25,97	260	51,76	38,37	900	62,97	52
110	39	27,1	270	52,03	38,75	950	66,163	73,863

Точность приведенных данных на рис. 2, 3 и в табл. сглаживающих значений $C(T)$ и $o(T)$ может быть охарактеризована визуально – по степеням

соответствия расчетных линий эмпирическим точкам, а также по величине среднеквадратических отклонений (СКО) термодинамических функции относительно трендовых значений. Добавим, что трендовые значения $o(T)$, а так же $C(T)$ были получены путем нескольких последовательных итераций, качество которых контролировалось визуально и по величине СКО. Описание технических подробностей расчетов для краткости опускаем.

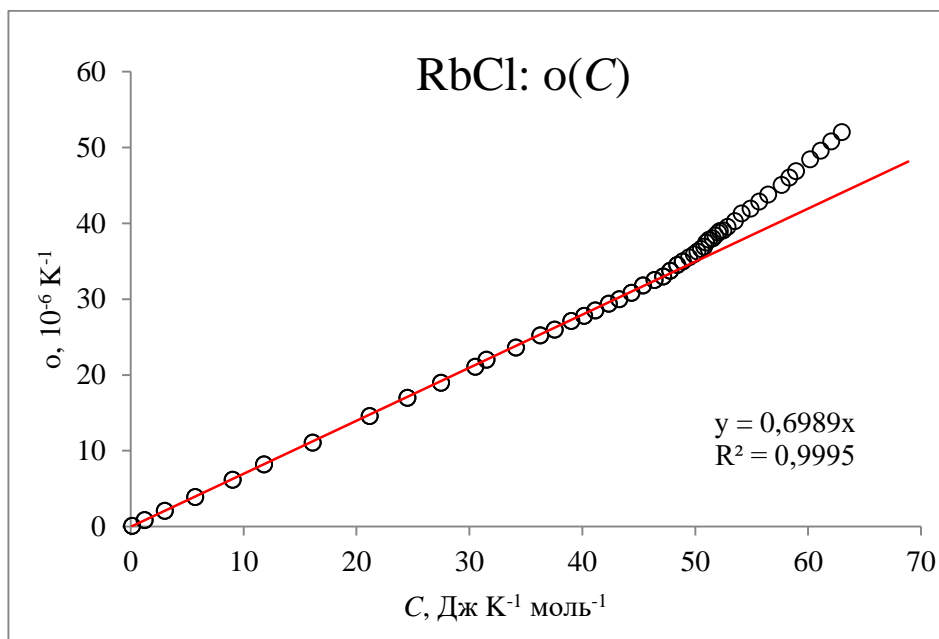


Рис. 4. GP-диаграмма — корреляционная зависимость $o(C)$ для RbCl.

Символы — усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости; прямая линия — линейная регрессия $o_{lin}(C)$ для низкотемпературных значений $o(C)$.

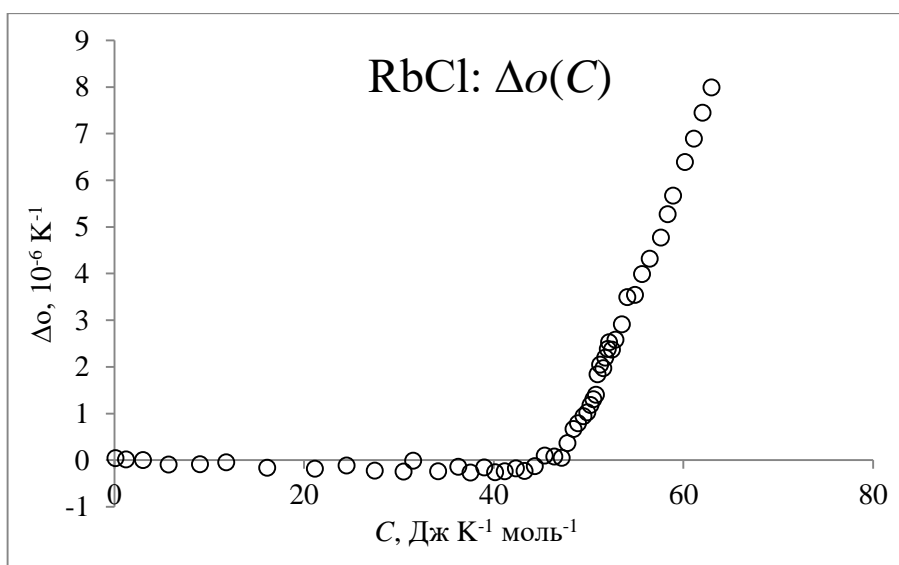


Рис. 5. То же, что рис. 4 для разности $\Delta o(C) = o(C) - o_{lin}(C)$ для RbCl

GP-диаграмма – корреляционная зависимость $\alpha(C)$, где усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости RbCl берутся в соответствующих температурных точках, – представлена на рис. 4. Значения СКО для ОКТР и теплоемкости показаны на рис. 4 соответственно по оси абсцисс и осью ординат. В области температур $0 < T < 140$ К, для которой теплоемкость хлорида рубидия на $0 < C < 47,15$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а ОКТР $0 < \alpha < 33 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, зависимость $\alpha(C)$ линейна с высоким уровнем корреляции ($R^2 = 0,9995$, $n = 48$ точек).

Как хорошо видно из разностной GP-диаграммы $\Delta\alpha(C) = \alpha(C) - \alpha_{\text{lin}}(C)$, рис. 5, точки $\alpha(C)$ в целом хорошо ложатся на некоторую гладкую растущую линию, близкую к прямой, определение точного вида которой, однако, нуждается в отдельном изучении. Представленные на рис. 4, 5 результаты можно интерпретировать как свидетельство почти строгого постоянства ниже точки излома дифференциального параметра Грюнейзена

$$\gamma' = V_0 K_0 \frac{d\alpha}{dC}, \quad (10)$$

где принято $V_0 = V(0) = 38$ см³·моль⁻¹ и $K_0 = K(0) = 17,9$ ГПа – низкотемпературные пределы молярного объема и модуля всестороннего сжатия RbCl. Выше ~ 290 К (за пределами зоны перехода) дифференциальный параметр Грюнейзена γ' также близок к постоянной и притом существенно большей величине (рис. 6). Для нахождения дифференциального параметра Грюнейзена γ' по формуле (10) применено (без последующего сглаживания) численное дифференцирование GP-зависимости $\alpha(C)$.

Кусочно-линейная аппроксимация описанного поведения $\gamma'(T)$ дана на рис. 6 штриховой линией. Повышенный разброс точек кривой $\gamma'(T)$ обусловлен процедурой численного дифференцирования, обладающей, как известно, свойством усиливать погрешности исходной зависимости, особенно на концах промежутка дифференцирования.

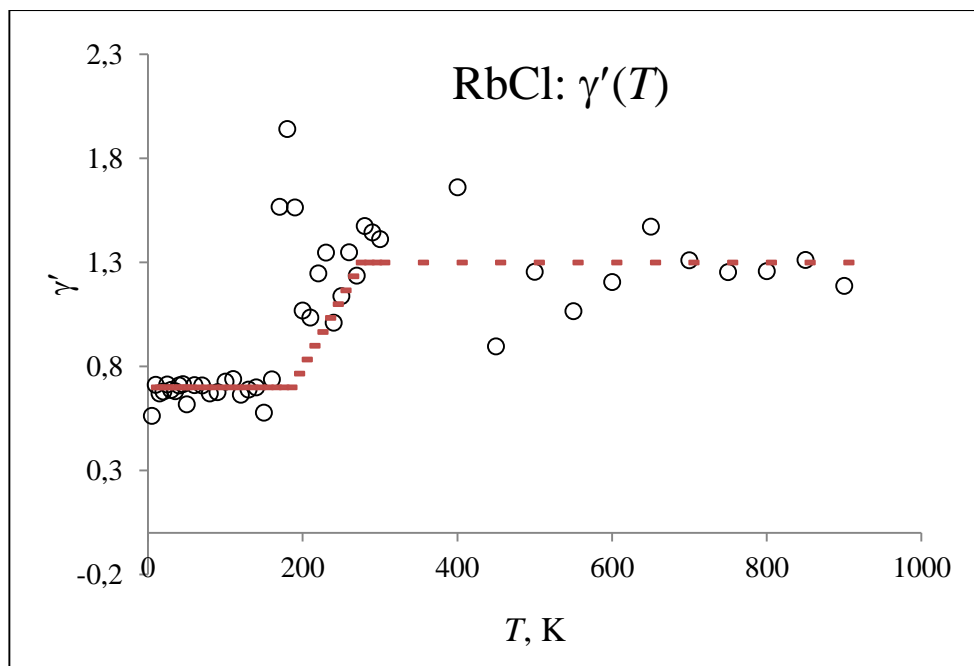


Рис. 6. Температурная зависимость дифференциального параметра Грюнейзена $\gamma'(T)$ хлорида рубидия в твердом состоянии. Штриховая линия — аппроксимация.

Проведенный GP-анализ на примере RbCl свидетельствует, вопреки традиционным воззрениям [11–13], о вероятном существенном изменении механизма формирования температурных зависимостей ОКТР $\alpha(T)$ и/или теплоемкости $C(T)$. Можно предположить, что потребуются изменения в традиционных моделях и интерпретациях уравнений состояния твердых тел. Отметим, что поведение GP-диаграмм, аналогичное представленному здесь для RbCl, наблюдается и для других твердых тел; их рассмотрению будут посвящены дальнейшие работы.

2.3. Построение корреляционной модели и статистический анализ данных по теплоемкости и тепловому расширению галогенидов рубидия: RbBr, RbI

Поскольку в предыдущем параграфе данные по ОКТР RbCl в области 100 – 300 К были представлены всего одним набором данных, которые, как видно из анализа модели, существенно влияют на всю модель в целом - наблюдается резкий скачок и отклонение данных от линии тренда. То необходимо провести исследование на примере других галогенидов рубидия, для формулировки содержательных выводов о вероятном существенном

изменении механизма формирования температурных зависимостей ОКТР $\alpha(T)$ и/или теплоемкости $C(T)$ галогенидов рубидия.

Статистический анализ данных, а также построение корреляционной модели для RbBr и RbI выполнен по методике, описанной в предыдущем параграфе, поэтому подробности построения этих моделей для краткости опускаем.

Иодид рубидия (RbI)

Иодид рубидия — неорганическое соединение, соль рубидия и иодистоводородной кислоты с химической формулой RbI.

Физические свойства:

- Плотность: 3,55;
- Точка кипения: 1300°C;
- Точка плавления: 647°C (920 K);
- Температура вспышки: 1300°C;
- Температура хранения: хранить в прохладном, сухом месте. Хранить в плотно закрытом контейнере;
- Показатель преломления: 1.6474;
- Растворимость: Растворяется.
- Стабильность: Стабильный, но чувствителен к свету и воздуху.

Температурная зависимость молярной теплоемкости йодида рубидия $C(T)$ представлена на рис. 7. Данные из работ [9, 26–30] по теплоемкости RbI хорошо согласуются между собой во всей области твердого состояния RbI. Сплошная (трендовая линия) на рис. 7 – результат статистического усреднения и сглаживания данных $C(T)$ разных авторов. Из рис. 7 видно, что сглаженная температурная зависимость теплоемкости хорошо представляет эмпирические данные (прил. 3). Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения йодида рубидия $\alpha(T)$ представлена на рис. 8. Данные из работ [15, 16, 31 – 37] (Прил. 4) по КОТР, в целом, находятся в разумном согласии между собой.

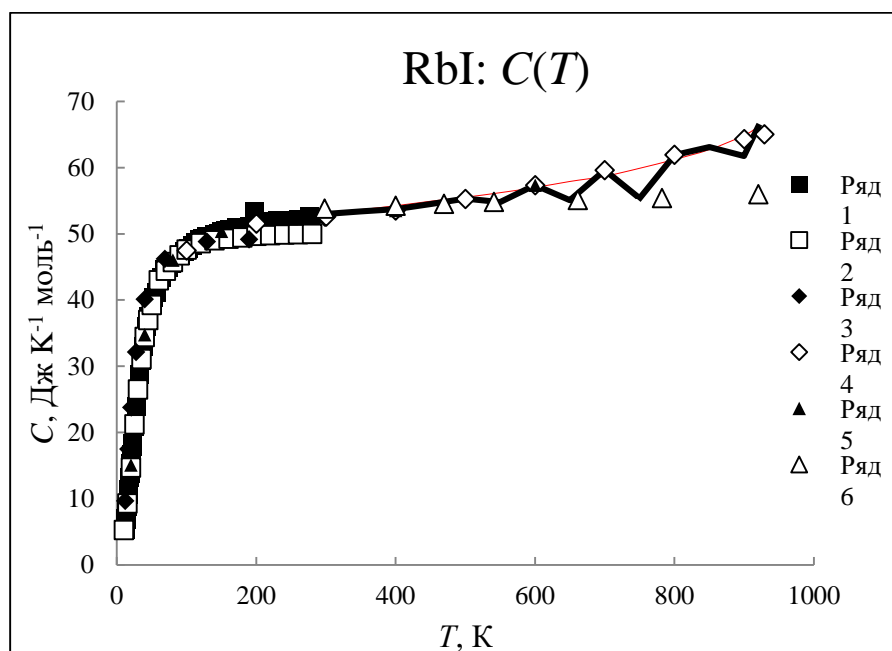


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ йодида рубидия в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные: 1 – [26], 2 – [27], 3 – [28], 4 – [29], 5 – [30], 6 – [14], 7 (сплошная линия) – тренд, 8 (пунктирная линия) – первичный (несглаженный) тренд.

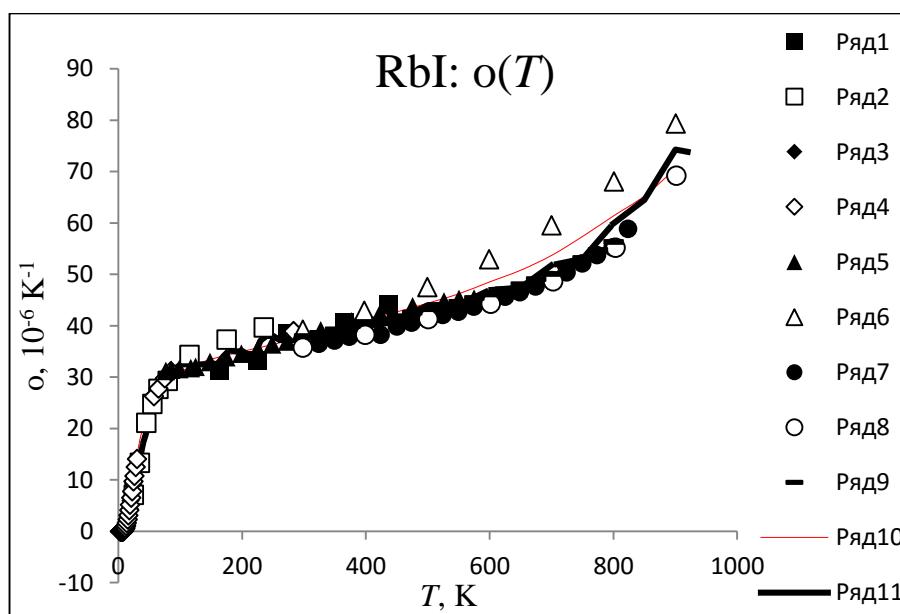


Рис. 8. Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ RbI в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные 1 – [31], 2 – [32], 3 – [33], 4 – [16], 5 – [34], 6 – [35], 7 – [36], 8 – [37], 9 – [15], 10 (сплошная линия) – тренд, 11 (пунктирная линия) – первичный (несглаженный) тренд.

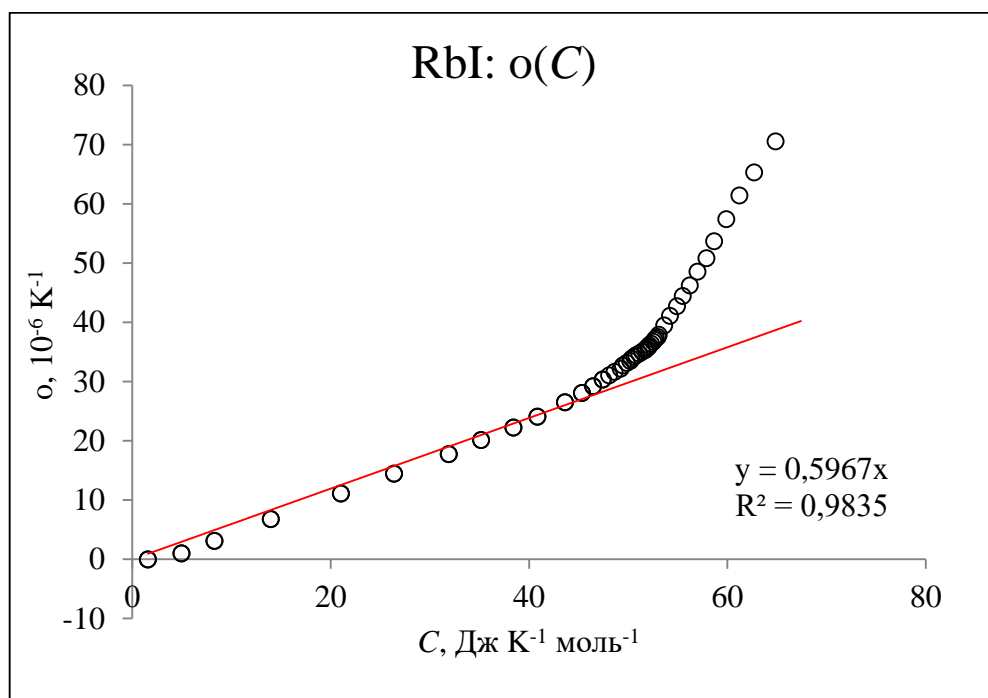


Рис. 9. GP-диаграмма — корреляционная зависимость $\alpha(C)$ для RbI. Символы — усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости; прямая линия — линейная регрессия $\alpha_{lin}(C)$ для низкотемпературных значений $\alpha(C)$

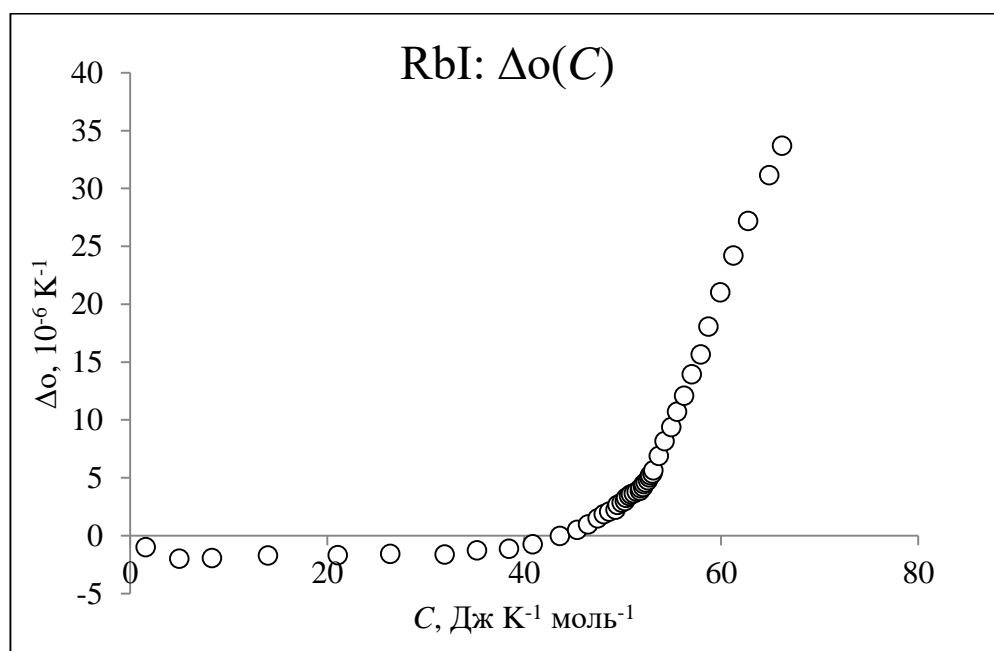


Рис. 10. То же, что рис. 3 для разности $\Delta\alpha(C) = \alpha(C) - \alpha_{lin}(C)$ для RbI

ГР-диаграмма – корреляционная зависимость $o(C)$, где усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости RbI берутся в соответствующих температурных точках, – представлена на рис. 9. Значения СКО для ОКТР и теплоемкости показаны на рис. 9 соответственно по оси абсцисс и осью ординат. Зависимость $o(C)$ линейна с высоким уровнем корреляции ($R^2 = 0,99835$). Как хорошо видно из «разностной» ГР-диаграммы (рис. 10) точки $o(C)$ выше $C = 6R$ в целом хорошо ложатся на некоторую гладкую растущую линию, близкую к прямой.

Результаты. В области достижения теплоемкостью RbI классического предела Дюлонга и Пти $6R \approx 49,88 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ наблюдается близкое к излому, изменение характера зависимости $o(C)$: при $C > 6R$.

Бромид рубидия (RbBr)

Бромид рубидия — неорганическое соединение, соль рубидия и бромистоводородной кислоты с химической формулой RbBr.

Физические свойства:

- Бромид рубидия образует бесцветные кристаллы
- Хорошо растворим в воде.
- Хорошо растворяется в бромистоводородной кислоте с образованием $\text{RbBr} \cdot \text{HBr}$ или RbHBr_2 .
- Известны полигалогениды RbBr_3 , RbClBr_2 , RbCl_2Br .
- Молярная масса: 165,37 г/моль.
- Т. плав. 681; 682; 692 °С; в среднем, 958 К.

Температурная зависимость молярной теплоемкости бромида рубидия $C(T)$ представлена на рис. 11. Данные из работ [38–41] по теплоемкости RbBr хорошо согласуются между собой во всей области твердого состояния RbBr. Сплошная (трендовая линия) на рис. 11 – результат статистического усреднения и сглаживания данных $C(T)$ разных авторов. Из рис. 11 видно, что сглаженная температурная зависимость теплоемкости хорошо представляет эмпирические данные (Прил. 6).

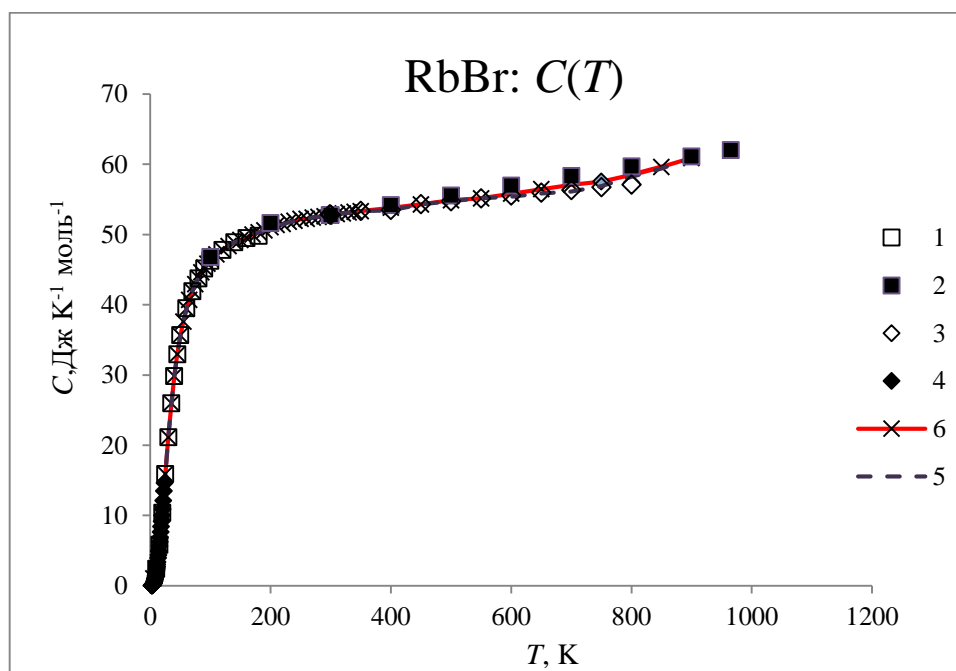


Рис. 11. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ RbBr в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные: 1 – [38], 2 – [39], 3 – [40], 4 – [41], 5 – первичный, несглаженный тренд, 6 (сплошная линия) – тренд.

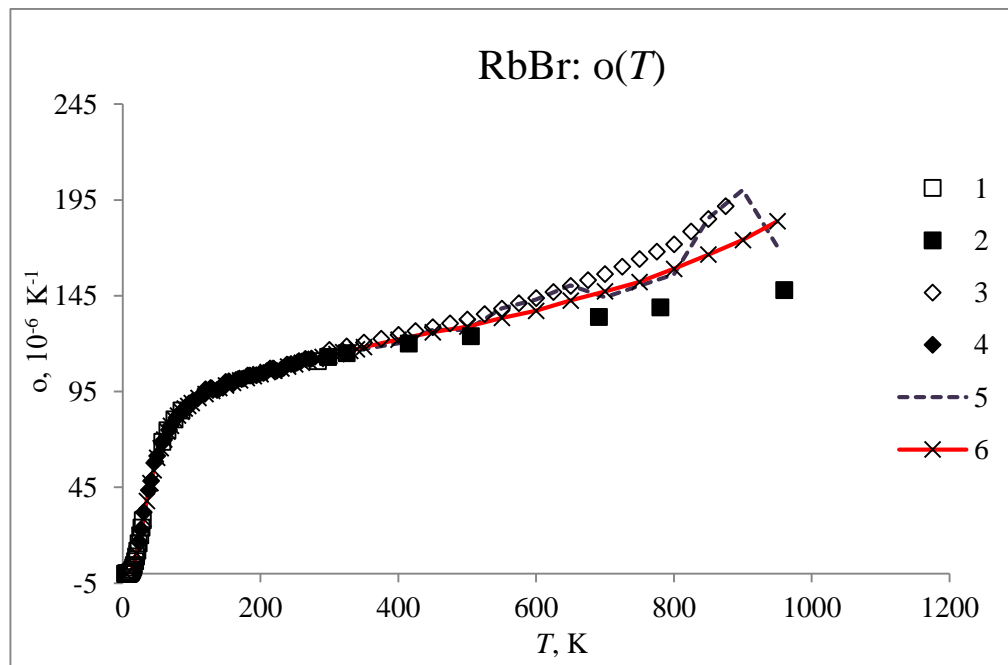


Рис. 11. Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения $\alpha(T)$ RbBr в твердом состоянии. Символы – эмпирические данные: 1 – [15], 2 – [42], 3 – [43], 4 – [17], 5 – первичный, несглаженный тренд, 6 (сплошная линия) – тренд.

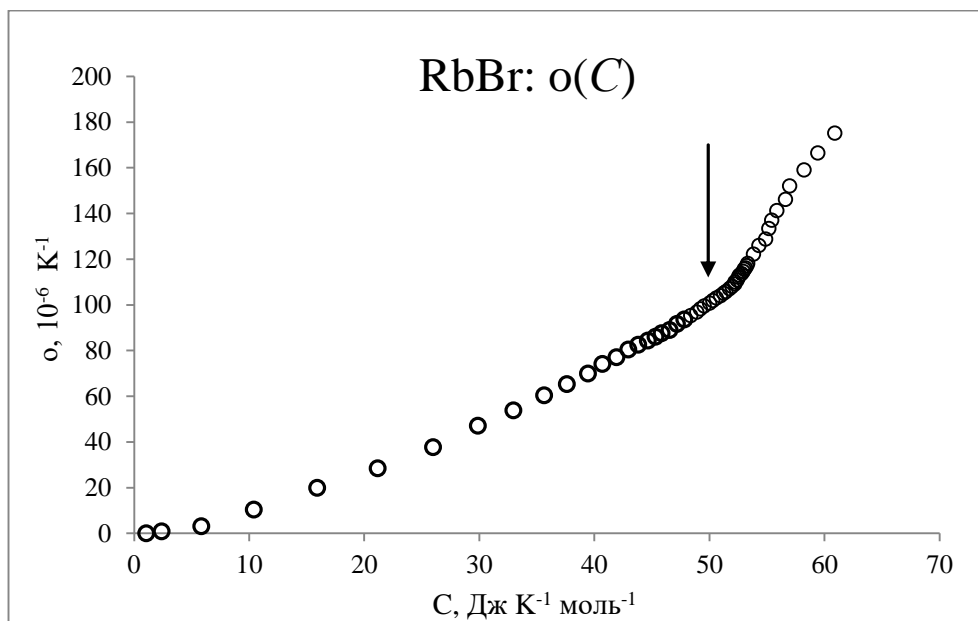


Рис. 12. GP-диаграмма – корреляционная зависимость $o(C)$ для RbBr. Символы – усредненные и сглаженные значения КОТР и молярной теплоемкости.

Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения, бромида рубидия $o(T)$ представлена на рис. 11. Данные из работ [15, 17, 42 – 43] (Прил. 7) по КОТР, в целом, находятся в разумном согласии между собой.

GP-диаграмма – корреляционная зависимость $o(C)$, где усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости RbBr берутся в соответствующих температурных точках, – представлена на рис. 12. Значения СКО для ОКТР и теплоемкости показаны на рис. 12 соответственно по оси абсцисс и осью ординат. Зависимость $o(C)$ линейна с высоким уровнем корреляции ($R^2 = 0,9842$).

Результаты. В области достижения теплоемкостью RbBr классического предела Дюлонга и Пти $6R \approx 49.88 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ наблюдается близкое к излому, изменение характера зависимости $o(C)$: при $C > 6R$.

Таким образом, для всех трех рассмотренных веществ (RbCl, RbBr, RbI) наблюдается схожее корреляционное поведение $o(C)$ вплоть до их точек плавления, подтверждая, тем самым, общность их природы и свойств.

Заключение

В ходе написания данной выпускной квалификационной работы были выполнены поставленные задачи:

Освоены математические инструменты для обработки и анализа данных: вычисление средних значений, построение линии тренда с ее последующим сглаживанием, корреляционный анализ, и др.

Изучены компьютерные средства для поиска и обработки статистических данных (MS Excel, GetData Graph Digitizer).

Был проведен поиск и анализ первичных данных исследований по ОКТР и теплоемкости RbCl, RbBr и RbI с фиксацией этих данных в пакетах MS Word, MS Excel.

С помощью пакетов прикладных программ был проведен статистический анализ первичных данных: построена усредняющая линия тренда, проведен корреляционный анализ и др.

Так же можно отметить, что при написании выпускной работы были освоены некоторые общекультурные и профессиональные компетенции:

- способность демонстрировать базовые данные по физике, математике и информатике, понимание основных фактов, концепций, принципов теорий, связанных с прикладной математикой и информатикой;
- способность приобретать новые научные и профессиональные знания, используя современные образовательные и информационные технологии;
- способность понимать и применять в исследовательской и прикладной деятельности современный математический аппарат;
- способность самостоятельно решать задачи профессиональной деятельности.

Теплоемкость и коэффициент теплового расширения является очень важными в производстве параметрами, которые существенно влияют на состояние соединений галогенидов рубидия. Его соединения могут использоваться в различных исследованиях солей, в производстве

электронно-лучевых трубок, изученные характеристики могут быть включены в справочные руководства и базы термодинамических данных и использованы в различных физико-химических расчетах.

В теоретической части (Глава I) были описаны методы статистической обработки информации, а так же даны понятия теплоемкости и объемного коэффициента теплового расширения твердых тел. В практической части (Глава II) были проведен анализ исследуемого явления и проверено предположение о том, что наблюдаемое характерное поведение корреляционной зависимости теплоемкости от коэффициента теплового расширения присуще твердым галогенидам рубидия RbCl , RbBr , RbI .

Проведенный GP-анализ на примере галогенидов рубидия свидетельствует, вопреки традиционным воззрениям, о вероятном существенном изменении механизма формирования температурных зависимостей ОКТР $\alpha(T)$ и/или теплоемкости $C(T)$. Эта проблема, однако, требует специального глубокого теоретического исследования. Можно предположить, что потребуются изменения в традиционных моделях и интерпретациях уравнений состояния твердых тел. Отметим, что в настоящей работе для построения сглаживающих трендовых линий $C(T)$ и $\alpha(T)$ не использованы никакие модели этих термодинамических свойств именно с целью подчеркнуть объективный характер основных результатов работы. В заключении отметим, что поведение GP-диаграмм, аналогичное представленному здесь для галогенидов рубидия, наблюдается и для других твердых тел; их рассмотрению будут посвящены дальнейшие работы.

Автор выражает глубокую признательность за существенную помощь в подборе данных и подготовке рукописи Ушаковой Л.Р. и Крутаковой Т. А.

Библиографический список

1. Приказ Минобрнауки России "Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки «01.03.02 – Прикладная математика и информатика (уровень бакалавриата)»" от 14.04.2015 № 36844.
2. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика. Учеб. пособие для вузов. Изд. 12-ое – М.: Высш.обр., 2006. – 479с.
3. Фёрстер Э., Рёнци Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа. Руководство для экономистов. Перевод с немецкого и предисловие В. М. Ивановой, М.: Финансы и статистика, 1983. – 304с.
4. Чупров А.А. Основные проблем теории корреляции. О статистическом исследовании связи между явлениями. М.: Госстатиздат, 1960. – 176 с.
5. Гармаш А. В. Статистика в аналитической химии [Электронный ресурс]. Лекция 12. Корреляционный анализ. Коэффициент корреляции. М.: МГУ, 2013. URL: <http://chemstat.com.ru/node/12>
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
7. Шульц М. М., Филиппов В. К. // Ж. Весе. химический об-ва им. Д.И. Менделеева. 1982. Т. 27. С. 485-494.
8. Панов М.Ю., Белоусов В. П., в сб.: Химия и термодинамика растворов, вып. 5, Л.: ЛГУ, 1982. – с. 56-87.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, 3 изд., т. 1-4, М.: Наука, 1978 – 1982.
10. Н. С. Зефирова, Н. Н. Кулов и др. Химическая энциклопедия.. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4. – 641 с.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика статистическая физика, 3-е изд. М.: Наука, 1976. Ч. 1. – 584 с.

12. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. 2-е изд. М.: Мир, 1974. – 472 с.
13. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. 2-е изд. М.: Мир, 1979. Т.1. – 458 с.
14. Сухова Т. А., Суркаев А. Л. Определение коэффициента линейного теплового расширения твердых тел. Методические указания. Волгоград: ВГТУ, 2012. – 11 с.
15. Ammiraju S., Madhusudhan R., Narender K., Rao K. G. K., and Krishna N. G. Thermophysical properties of Rubidium and Lithium Halides by γ ray attenuation technique.// J. Thermophysical Properties of Materials. 2014. V. 52. N.5. P. 648–656.
16. White G. K., Collins J. G. The Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures. II. Sodium, Rubidium and Caesium Halides// Proceedings of the Royal Society. 1973. V. 333. N. 1593. P. 237–259.
17. Kumar M., Upadhyay S. P. Analysis of the Thermal Expansion Coefficient and Its Temperature Dependence for Alkali Halides// Phys. Stat. Sol. (b). 1994. V. 181. Issue 1. P. 55–61.
18. Pathak P. D., Trivedi J. M., Vasavada N. G. Acta Crystallogr. // Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr. 1973. V. 29. P. 477–481.
19. Pathak P. D., Pandya N. M., Vasavada N. G. Acta Crystallogr. // Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr., 1975, vol. 31, p. 155–162.
20. Cooper R. F., Yates B. The thermal expansion of rubidium chloride at low temperatures // J. Phys. C: Solid State. 1971. V. 4. N. 4. P. 113–116.
21. Watkins G. M., Fenichel H. Specific heat of RbCl // Physics Letters A. 1979. V. 73. Issue 5-6. P. 445-446.
22. Paukov I. E., Khriplovich L. M. J. Chem. Thermodynamics. 1969, VINITI N847-69 dep.phys
23. Higashigaki Y. and Chihara H. Heat capacities and some vibrational properties of Rubidium Chloride // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1976. V. 49. N. 8. P. 2089-2094.

24. Kirkham A. J., Yates B. The adiabatic measurement of the specific heats of potassium chloride and rubidium chloride at low temperatures // *Cryogenics*. 1968. V. 8. N. 6. P. 381–385.
25. Johnson G. K. Enthalpy increments relative to 298.15 K of RbCl(cr) and RbCl(l) // *J. Chem. Thermodyn.* 1984. V. 16. N. 3. P. 295–299.
26. Clusius K., Goldmann J., Perlick A. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung 1VII. Die Molwärmen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbBr und RbJ von 10° bis 273° abs. // *Z. Naturforsch.* 1949. Vol. 4a. P. 424–432.
27. Karo A. M. Lattice vibrations in alkali halide crystals. II. Potassium and rubidium halides; cesium fluoride // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 33. № 1. P. 7–20.
28. Sir B., Raman C. V. The specific heats of the alkali halides and their spectroscopic behavior Part XII. The potassium and rubidium salts // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A*. 1962. V. 56. N. 1. P. 60–69.
29. Глушко В.П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // 3-е изд-е. М.: Наука, 1982; Т 4, Книга 2. – 516 с.
30. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. Физические величины// Справочник 1991. – 1232 с.
31. Trost K. P. Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ bei hohen und tiefen Temperaturen // *Z. Naturforsch.* 1963. V. 18B. p. 662–664
32. Schuele D. E., Smith C. S. Low temperature thermal expansion of RbI // *J. Phys. Chem. Solids*. 1964. V. 25. Issue 8. P. 801–814.
33. White G. K. The Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1965. V. 286. N. 1405. P. 204–217.
34. Rapp J. E., Merchant H. D. Thermal expansion of alkali halides from 70 to 570 K // *Journal of Applied Physics*. 1973. V. 44. Issue 9. P. 3919 – 3923.
35. Hubbell J. H. Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV // *Int. J. Appl. Radiat.* 1982. V. 33. P. 1269–1290.

36. Berger M. J., Hubbell J. H., XCOM: Photon Cross Sections on a Personal Computer / Gaithersburg, Maryland, United States: National Institute of Standards and Technology, 1987, p. 87.
37. Gerward L., Guilbert N., Jensen K. B., X-ray absorption in matter. Reengineering XCOM // Radiation Physics and Chemistry. 2001. V. 60. N. 1-2. P. 23–24.
38. Karo A. M. Lattice Vibrations in Alkali Halide Crystals. II. Potassium and Rubidium Halides; Cesium Fluoride // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 7.
39. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. В 4-х томах. Том IV. М.: Наука, 1982. Книга 1 – 623 с.; Книга 2 – 560 с.
40. Kohli R. Heat capacity and thermodynamic properties of alkali metal compounds. Part 8. Cesium and rubidium halides // Thermochim. Acta. 1994. V. 231. P. 241-252.
41. Ho J. C. Low-temperature heat capacities of RbCl, RbBr, and CsCl // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N. 4. P. 2117 – 2119.
42. Ammiraju S., Madhusudhan R., Narender K., Rao K. G. K., and Krishna N. G.. Thermophysical Properties of Rubidium and Lithium Halides by γ -Ray Attenuation Technique // High Temperature. 2014. V. 52. N. 5. P. 640–653.
43. Pathak P. D., Trivedi J. M. and Vasavada N. G. Thermal Expansion of NaF, KBr and RbBr and Temperature Variation of the Frequency Spectrum of NaF // Acta Cryst. 1973. V. A29. P. 477-479.

Приложение 1

Первичные данные по коэффициенту теплового расширения RbCl

[1-П1] Ammiraju S., Madhusudhan R., Narender K., Rao K. G. K. and Krishna N. G. Thermophysical properties of rubidium and lithium halides by γ -ray attenuation technique // High Temperature. 2014. V. 52. N. 5. P. 640-653.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
300	38,89	525	43,71	750	48,39
325	39,39	550	44,18	775	49,03
350	39,89	575	44,67	800	49,67
375	40,39	600	45,15	825	50,22
400	40,89	625	45,64	850	50,76
425	41,47	650	46,13	875	51,31
450	42,05	675	46,62	900	51,85
475	42,63	700	47,11		
500	43,21	725	47,75		

[2-П1] White G. K., Collins J. G. The Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures. II. Sodium, Rubidium and Caesium Halides // Proceedings of the Royal Society. 1973. V. 333. N. 1593. P. 237–259.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
10	0,05	100	27,2
20	1,8	150	30,8
30	6,2	200	32,8
40	10,8	250	34,3
50	15,1	275	36,7

[3-П1] Cooper R. F., Yates B. The thermal expansion of rubidium chloride at low temperatures // J. Phys. C: Solid State. 1971. V. 4. N. 4. P. 113–116.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
20	1,1	80	23,9	200	32,4
30	5	100	26,6	220	33,2
40	10,4	120	28,2	240	34
50	15,6	160	30,8	260	34,7
60	19,2	180	31,5	160	30,8

[4-II1] Kumar M., Upadhyay S. P. Analysis of the Thermal Expansion Coefficient and Its Temperature Dependence for Alkali Halides // Phys. Stat. Sol. (b). 1994. V. 181. Issue 1. P. 55–61.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
2,382	-0,0002	7,833	0,008	20,097	1,781
3,015	-0,0007	8,492	0,0141	21,869	2,336
3,775	-0,0001	9,199	0,0298	23,585	2,993
4,429	-0,0002	9,93	0,0531	25,055	3,54
4,485	0,0001	10,695	0,0907	26,415	4,148
5,269	0,0001	11,745	0,1567	28,071	4,85
5,649	0,0018	13,035	0,2828	29,591	5,523
6,001	0,0005	14,269	0,4451	57,5	18,35
6,391	0,0014	15,474	0,6444	65	20,04
6,809	0,0022	16,812	0,914	75	22,42
7,273	0,0046	18,377	1,29	85	24,43

[5-II1] Pathak P. D., Trivedi J. M., Vasavada N.G. Acta Crystallogr. // Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. 1973. V. 29. P. 477.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
300	40,2	700	48,6
400	42,3	800	50,7
500	44,4	900	52,8
600	46,5		

[6-II1] Pathak P. D., Pandya N. M., Vasavada N. G. Acta Crystallogr. // Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. 1975. V. 31. P. 155.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
20	1,8	140	29,9
30	5,6	160	31,1
40	10,3	180	32,1
50	15,2	200	32,9
60	18,9	220	33,6
80	23,4	240	34,2
100	26,3	260	34,7
120	28,4		

Приложение 2

Первичные данные по теплоемкости RbCl

[1-П2] Watkins G. M., Fenichel H. Specific heat of RbCl // Physics Letters A. 1979. V. 73. Issue 5-6. P. 445-446.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
0,80	0,00049	4,00	0,062
0,90	0,00062	5,00	0,118
1,00	0,00092	6,00	0,22
1,20	0,0015	7,00	0,36
1,40	0,00239	10,00	1,1
1,60	0,00364	12,00	1,98
1,80	0,0053	14,00	2,86
2,00	0,00713	16,00	3,82
3,00	0,0253		

[2-П2] Paukov I. E., Khriplovich L. M. // J. Chem. Thermodynamics. 1969. VINITI N847-69 dep.phys.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
13,95	2,86	26,31	11,74	87,52	40,69	210,89	50,42
14,73	3,34	28,56	13,67	96,50	42,30	221,01	50,71
14,99	3,50	31,35	15,70	104,44	43,51	230,45	50,96
15,28	3,67	35,00	18,59	112,03	44,52	239,55	51,17
16,10	4,17	39,65	21,91	121,40	45,48	250,21	51,42
17,06	4,78	43,54	24,46	129,26	46,15	260,88	51,71
18,06	5,49	47,47	26,87	140,38	46,94	274,07	52,05
18,95	6,10	51,14	28,91	152,33	47,70	277,94	52,05
19,73	6,70	56,74	31,24	162,78	48,33	284,92	52,17
20,52	7,21	62,43	33,66	173,00	48,87	291,99	52,34
22,28	8,52	68,19	35,71	183,00	49,29	307,12	52,51
24,75	10,48	75,07	37,78	192,32	49,58	309,17	52,55
25,38	11,14	80,54	39,19	200,98	49,83	311,61	52,47

[3-Π2] Higashigaki Y. and Chihara H. Heat capacities and some vibrational properties of Rubidium Chloride // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1976. V. 49. N. 8. P. 2089-2094.

T, K	$C, Дж K^{-1} \text{ моль}^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} \text{ моль}^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} \text{ моль}^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} \text{ моль}^{-1}$
5	0,091	50	27,76	140	46,69	230	50,26
10	1,017	60	32,58	150	47,35	240	50,49
15	3,38	70	36,12	160	47,95	250	50,72
20	6,712	80	38,96	170	48,43	260	50,94
25	10,47	90	41,15	180	48,84	270	51,17
30	14,35	100	42,7	190	49,19	280	51,39
35	18,15	110	43,98	200	49,48	290	51,61
40	21,65	120	45,06	210	49,75	300	51,82
45	24,84	130	45,97	220	50,01	230	50,26

[4-Π2] Kirkham A. J., Yates B. The adiabatic measurement of the specific heats of potassium chloride and rubidium chloride at low temperatures // Cryogenics. 1968. V. 8. N. 6. P. 381–385.

T, K	$C, Дж K^{-1} \text{ моль}^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} \text{ моль}^{-1}$
25	2,49	160	11,47
30	3,39	180	11,68
40	5	200	11,84
50	6,24	220	11,95
60	7,65	240	12,04
80	9,3	260	12,13
100	10,19	280	12,21
120	10,79	300	12,28
140	11,18		

[5-Π2] Johnson G. K. Enthalpy increments relative to 298.15 K of RbCl(cr) and RbCl(l) // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. Issue 3. P. 295–299.

T, K	$C, Дж K^{-1} \text{ моль}^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} \text{ моль}^{-1}$
298,15	51,78	650	57,79
300	51,80	700	58,94
350	52,44	750	60,15
400	53,16	800	61,44
450	53,94	850	62,80
500	54,80	900	64,22
550	55,72	950	65,73
600	56,72	995	67,14

Приложение 3

Первичные данные по теплоемкости RbI

[1-П3] Clusius K., Goldmann, J., Perlick, A. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung 1VII. Die Molwärmen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbBr und RbJ von 10° bis 273° abs. // Z. Naturforsch. 1949. V. 4a. P. 424–432.

T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
11,68	5,359	32,30	28,738	140,00	49,956
12,04	6,514	34,80	30,766	144,90	50,023
12,65	6,740	37,30	33,017	150,30	50,291
12,84	7,058	39,80	34,289	155,60	50,476
12,95	6,858	42,50	36,014	161,20	50,610
13,52	8,298	45,60	37,564	172,20	50,878
14,57	8,842	48,90	39,079	177,90	50,953
14,69	9,135	51,90	40,344	184,60	50,919
16,29	10,660	56,50	41,064	189,50	51,120
16,64	11,329	64,30	43,475	197,80	53,381
16,75	11,170	68,60	44,572	203,40	51,740
18,45	13,113	73,50	44,966	208,80	51,539
19,05	13,782	78,70	45,594	219,30	51,924
20,26	15,256	91,90	46,699	225,10	51,882
20,34	15,566	97,00	47,269	230,30	51,966
21,40	16,663	102,20	47,771	235,70	52,033
22,30	17,860	107,60	48,198	241,70	51,933
22,80	18,246	112,70	48,667	247,90	51,941
24,90	20,875	117,90	49,086	254,30	52,033
24,80	21,093	123,30	49,236	260,50	52,217
27,30	23,923	129,00	49,588	276,90	52,619
29,80	26,452	134,40	49,663	283,50	53,025

[2-П3] Sir B., Raman C. V. The specific heats of the alkali halides and their spectroscopic behaviour Part XII. The potassium and rubidium salts// Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. 1962. V. 56. N. 1. P. 60-69.

T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	T, K	C, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
12	9,6296	39,8	40,1095
16,3	17,5008	68,6	46,2222
20,3	23,7810	129	48,8180
27,3	32,1546	189,5	49,1530

[3-ПЗ] Karo A. M. Lattice vibrations in alkali halide crystals. II. Potassium and rubidium halides; cesium fluoride // The Journal of Chem. Phys. 1960. V. 33. N. 1. P. 7–20.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
10	5,233	50	39,230	160	49,276
15	9,252	60	42,956	180	49,441
20	14,696	70	44,421	200	49,693
25	21,185	80	45,719	220	49,780
30	26,502	90	46,766	240	49,867
35	31,066	100	47,603	260	49,945
40	34,415	120	48,56	280	49,993
45	36,969	140	49,024		

[4-ПЗ] Глушко В. П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / 3-е изд. Т. 4. Книга 2. М.: Наука, 1982. – 516 с.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
100	47,45	400	53,5	800	61,924
200	51,51	500	55,256	900	64,303
298,15	52,59	600	57,346	920	65
300	52,59	700	59,592		

[5-ПЗ] Бабичев А. П., Бабушкина Н.А. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. 1991. – 1232 с.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
20	15,06	150	50,38	400	53,5
40	34,73	250	52,3	600	57,35
80	46,02	298,15	52,6		

[6-ПЗ] Kumar M., Upadhyay S. P. Analysis of the Thermal Expansion Coefficient and Its Temperature Dependence for Alkali Halides // Phys. Stat. Sol. (b). 1994. V. 181. Issue 1. P. 55–61.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
298	53,7794	661	55,0982
400	54,2190	782	55,3913
469	54,5121	920	55,9775
541	54,8052		

Приложение 4

Первичные данные по коэффициенту теплового расширения RbI

[1-П4] Trost K. P. Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ bei hohen und tiefen Temperaturen // Z. Naturforsch. 1963. V. 18B. P. 662–664.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
163,993	31,221	364,814	40,610
225,128	33,167	436,379	44,160
273,721	38,549		

[2-П4] White G. K., Collins J. G. The Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures. II. Sodium, Rubidium and Caesium Halides // Proceedings of the Royal Society. 1973. V. 333. N. 1593. P. 237–259.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
2,462	-0,0019	5,486	-0,0364	11,409	0,6462	24,546	9,701
3,096	-0,005	6,105	-0,0409	12,437	1,036	26	10,8
3,18	-0,0062	6,64	-0,0389	13,712	1,635	28	12,5
3,611	-0,0089	7,143	-0,0291	14,969	2,306	30	14,1
3,69	-0,0116	7,677	-0,0055	16,244	0,319	57,5	26,3
4,038	-0,0137	8,261	0,0387	17,535	4,131	65	27,8
4,069	-0,0132	8,908	0,1081	18,974	5,176	75	29,8
4,434	-0,0187	9,668	0,2263	20,696	6,532	85	31,13
4,896	-0,0268	10,558	0,4251	22,599	7,779	283	38,9

[3-П4] White G. K. The Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1965. V. 286. N. 1405. P. 204-217.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
4	-0,014	14	1,8	28	12,5
5	-0,026	16	3	30	14,1
6	-0,04	18	4,4	57,5	26,5
7	-0,029	20	6	65	28
8	0,015	22	7,6	75	29,8
10	0,31	24	9,2	85	31,25
12	0,9	26	10,8	283	39,2

[4-II4] Schuele D. E., Smith C. S. Low temperature thermal expansion of RbI // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. Issue 8. P. 801 – 814.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
25	7,1	55	24,8	115	34,3
35	13,3	65	27,7	175	37,3
45	21,1	80	29,3	235	39,7

[5-II4] Rapp J. E., Merchant H. D. Thermal expansion of alkali halides from 70 to 570 K // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. Issue 9. P. 3919 – 3923.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
76,4	31,2214	147,9	32,9389	272,5	36,9466	526,3	44,7328
85,7	31,4504	174,5	33,855	299,1	38,2061	550,5	45,1908
98,3	31,5649	198,7	34,542	326,7	39,1221	574,7	45,3053
116,8	31,7939	225,2	35,458	376,3	40,8397		
124,9	32,0229	248,3	36,374	475,5	43,8168		

[6-II4] Hubbell J. H. Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV // Int. J. Appl. Rad. 1982. N. 33. P. 1269-1290.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
297,8	39,2618	699,8	59,5682
397,4	42,8969	800,6	68,0919
499,4	47,5348	900,2	79,3733
599	52,9248		

[7-II4] Berger M.J., Hubbell J.H. XCOM: Photon Cross Sections on a Personal Computer / Gaithersburg, Maryland, United States: National Institute of Standards and Technology, 1987, p. 87

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
299,0	35,875	449,9	39,875	599,6	44,500	749,3	52,125
324,1	36,500	473,8	40,625	624,7	45,625	773,2	53,750
349,3	37,125	496,6	41,500	648,7	46,500	798,4	55,250
373,2	37,875	524,1	42,125	673,8	47,625	823,5	58,875
398,4	38,625	549,3	42,750	699,0	48,875		
423,5	38,250	574,4	43,750	724,1	50,375		

[8-Π4] Gerward L., Guilbert N., Jensen K. B., X-ray absorption in matter. Reengineering XCOM// Radiation Physics and Chemistry. 2001. V. 60. № 1–2. P. 23–24.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
297,8	35,7521	702,2	48,663
398,6	38,2591	803	55,1811
500,6	41,2674	901,4	69,2201
601,4	44,2758		

[9-Π4] Ammiraju S., Madhusudhan R., Narender K., Rao K. G. K. and Krishna N. G. Thermophysical properties of rubidium and lithium halides by γ -ray attenuation technique // High Temperature. 2014. V. 52. N. 5. P. 640-653.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
300	38	500	43,21	700	50,11
325	38,64	525	43,94	725	51,66
350	39,28	550	44,66	750	53,22
375	39,91	575	45,39	775	54,77
400	40,55	600	46,11	800	56,32
425	41,22	625	47,11	825	73,963
450	41,88	650	48,11		
475	42,55	675	49,11		

Приложение 5

Сглаженные значения молярной теплоемкости C (Дж К⁻¹ моль⁻¹) и объемного коэффициента теплового расширения α (10⁻⁶ К⁻¹) RbI в твердом состоянии.

T, K	C	α	T, K	C	α	T, K	C	α
5	0,162	-0,0197	120	48,202	32,298	280	51,905	37,633
10	4,196	2,704	130	48,457	32,4809	290	51,994	37,873
15	9,285	6,09	140	48,869	32,798	300	52,096	37,993
20	13,671	9,166	150	49,313	33,281	350	52,646	39,581
25	19,638	13,093	160	49,534	33,538	400	53,229	40,991
30	25,393	16,99	170	49,816	33,895	450	53,912	42,823
35	29,915	19,99	180	50,109	34,332	500	54,516	44,504
40	33,186	22,19	190	50,319	34,613	550	55,205	46,337
45	36,849	24,665	200	50,622	35,116	600	55,988	48,652
50	39,251	26,266	210	50,832	35,419	650	56,898	50,822
60	42,818	28,65	220	50,996	35,762	700	57,9845	53,705
70	44,1356	29,485	230	51,161	36,096	750	59,391	57,391
80	45,378	30,355	240	51,427	36,467	800	60,824	61,387
90	46,233	30,907	250	51,492	36,6027	850	62,113	65,276
100	47,055	31,498	260	51,709	37,155	900	63,86	70,44
110	47,596	31,822	270	51,804	37,398	920	65,163	73,963

Приложение 6

Первичные данные по теплоемкости RbBr

[1-П6] Karo A. M. Lattice Vibrations in Alkali Halide Crystals. II. Potassium and Rubidium Halides; Cesium Fluoride // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 7.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
10	0,167	40	25,874	90	43,124
15	1,549	45	29,601	100	44,422
20	5,192	50	32,615	120	45,385
25	10,509	60	35,085	140	46,683
30	16,161	70	38,812	160	47,520
35	21,395	80	41,324	180	48,064

[2-П6] Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. изд.. В 4-х томах. Том IV. М.: Наука, 1982. Книга 1 – 623 с.; Книга 2 – 560 с.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
100	46,78	400	54,171	800	59,714
200	51,63	500	55,557	900	61,099
298,15	52,76	600	56,943	965	62
300	52,786	700	58,328		

[3-П6] Kohli R. Heat capacity and thermodynamic properties of alkali metal compounds. Part 8. Cesium and rubidium halides // Thermochimica Acta. 1994. V. 231. P. 241-252.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
298,15	52,844	550	55,138
300	52,793	600	55,541
350	53,351	650	55,937
400	53,482	700	56,327
450	54,295	750	56,713
500	54,725	800	57,096

[4-П6] Ho J. C. Love-temperature heat capacities of RbCl, RbBr, and CsCl

// Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N. 4.

T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C, Дж K^{-1} моль^{-1}$
2,541	0,025	4,740	0,179	10,362	2,122
2,627	0,028	4,915	0,202	10,822	2,393
2,731	0,031	5,088	0,226	11,280	2,690
2,842	0,035	5,337	0,264	11,718	2,983
2,974	0,041	5,524	0,296	12,252	3,357
3,117	0,047	5,809	0,350	13,046	3,953
3,229	0,053	6,023	0,394	13,610	4,374
3,362	0,060	6,273	0,451	14,340	4,960
3,379	0,061	6,569	0,523	15,095	5,620
3,475	0,066	6,818	0,590	15,805	6,244
3,589	0,072	7,099	0,676	16,506	6,869
3,609	0,075	7,483	0,796	17,333	7,642
3,722	0,081	7,774	0,897	18,098	8,417
3,749	0,085	8,070	1,009	18,905	9,161
3,804	0,088	8,383	1,140	19,763	10,003
3,997	0,104	8,655	1,264	20,622	10,866
4,113	0,113	9,019	1,430	21,690	12,107
4,232	0,124	9,332	1,581	22,879	13,472
4,392	0,140	9,699	1,769		
4,583	0,161	10,011	1,933		

Приложение 7

Первичные данные по коэффициенту теплового расширения RbBr

[1-П6] G. K. White, J. G. Collins. The Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures. II. Sodium, Rubidium and Caesium Halides // Proc. Roy. Soc. London. 1973. V. 333. N. 1593. P. 237-259.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
3,493	-0,0039	7,656	-0,0174	19,283	8,937
4,004	-0,0048	8,373	0,0207	21,047	11,928
4,41	-0,0078	9,043	0,0864	23,075	15,846
4,854	-0,0126	9,682	0,1863	25,159	20,001
4,907	-0,0162	10,578	0,4047	27,122	24,036
5,465	-0,0201	11,414	0,6885	29,022	27,789
5,541	-0,0102	12,389	1,1622	57,5	68,76
6,024	-0,0252	13,646	2,0079	65	74,79
6,119	-0,0276	14,884	3,069	75	80,49
6,592	-0,0345	16,185	4,53	85	85,08
7,108	-0,0321	17,654	6,399	283	110,88

[3-П6] Ammiraju S., Madhusudhan R., Narender K., Rao K. G. K. and Krishna N. G. Thermophysical properties of rubidium and lithium halides by γ -ray attenuation technique // High Temperature. 2014. V. 52. N. 5. P. 640-653.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
300	116,67	450	128,61	600	143,88	750	164,13
325	118,65	475	130,62	625	147,03	775	168,06
350	120,63	500	132,63	650	150,09	800	171,96
375	122,58	525	135,45	675	153,21	825	178,56
400	124,56	550	138,27	700	156,3	850	185,16
425	126,57	575	141,06	725	160,23	875	191,76

[2-П6] Kumar M., Upadhyay S. P. Analysis of the Thermal Expansion Coefficient and Its Temperature Dependence for Alkali Halides // Phys. Stat. Sol. (b). 1994. V. 181. Issue 1. P. 55–61.

T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	T, K	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
298	113	691	134
325	115	780	139
415	120	960	148
505	124		

Приложение 8

Сглаженные значения молярной теплоемкости C (Дж К⁻¹ моль⁻¹) и объемного коэффициента теплового расширения α (10⁻⁶ К⁻¹) RbBr в твердом состоянии.

T, K	C	α	T, K	C	α	T, K	C	α
5	0,13	-0,02	110	47,06	90,49	310	52,67	113,27
10	1,17	0,27	120	47,71	92,37	320	52,78	113,93
15	4,02	3,24	130	48,27	94,1	330	52,9	114,72
20	8,28	9,85	140	48,75	95,58	340	53,02	115,65
25	13,9	20,04	150	49,19	96,87	350	53,13	116,36
30	19,81	29,24	160	49,58	98,3	400	53,67	119,66
35	24,92	38,38	170	49,93	99,39	450	54,14	123,17
40	29,05	47,06	180	50,25	100,46	500	54,61	127,03
45	32,41	54,41	190	50,51	101,57	550	54,97	131,07
50	35,04	60,76	200	50,76	102,68	600	55,41	135,58
55	37,21	65,93	210	51,01	103,67	650	55,94	140,09
60	39,1	70,41	220	51,23	104,81	700	56,61	145,3
65	40,54	73,92	230	51,41	105,77	750	57,35	151,13
70	41,7	77,11	240	51,61	106,93	800	58,22	157,13
75	42,73	79,78	250	51,79	108,02	850	59,22	164,16
80	43,65	81,78	260	51,95	108,95	900	60,69	172,57
85	44,44	83,79	270	52,11	109,95	950	61,94	183,3
90	45,09	85,42	280	52,25	110,78			
95	45,69	86,81	290	52,39	111,87			
100	46,2	88,27	300	52,53	112,55			